

明 細 書

硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤及び液晶表示素子
技術分野

- [0001] 本発明は、液晶表示素子用シール剤として液晶滴下工法により液晶表示素子の製造に用いたときに、液晶の汚染が少なく、基板との接着性に優れ、かつ、セルギャップムラを生じることがない硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、及び、液晶表示素子に関する。

背景技術

- [0002] 従来、液晶表示セル等の液晶表示素子は、2枚の電極付き透明基板を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲を硬化性樹脂組成物からなるシール剤で封着し、シール剤を硬化させてセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、その液晶注入口をシール剤又は封口剤を用いて封止することにより作製されていた。

即ち、まず、2枚の電極付き透明基板のいずれか一方に、スクリーン印刷により熱硬化性シール剤を用いた液晶注入口を設けたシールパターンを形成し、60～100℃でプリベイクを行いシール剤中の溶剤を乾燥させる。次いで、スパーサーを挟んで2枚の基板を対向させてアライメントを行い貼り合わせ、110～220℃で10～90分間熱プレスを行いシール近傍のギャップを調整した後、オープン中で110～220℃で10～120分間加熱しシール剤を本硬化させる。次いで、液晶注入口から液晶を注入し、最後に封口剤を用いて液晶注入口を封止して、液晶表示素子を作製していた。

- [0003] しかし、この作製方法によると、熱歪により位置ズレ、ギャップのバラツキ、シール剤と基板との密着性の低下等が発生する；残留溶剤が熱膨張して気泡が発生しギャップのバラツキやシールパスが発生する；シール硬化時間が長い；プリベイクプロセスが煩雑；溶剤の揮発によりシール剤の使用可能時間が短い；液晶の注入に時間がかかる等の問題があった。とりわけ、近年の大型の液晶表示素子にあつては、液晶の注入に非常に時間がかかることが大きな問題となっていた。

- [0004] これに対して、光硬化熱硬化併用型シール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶表

示素子の製造方法が検討されている。滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、スクリーン印刷によりシール剤を印刷し長方形のシールパターン(シール部)を形成する。次いで、シール剤が未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、液晶アニール時に加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。今後はこの滴下工法が液晶表示装置の製造方法の主流となると期待されている。

しかし、滴下工法による液晶表示装置の製造方法には、克服しなければならないいくつかの問題点があった。

- [0005] 問題点の第1は、液晶汚染の問題である。滴下工法では未硬化のシール剤が直接液晶と接する工程があることから、シール剤成分が液晶に溶出して液晶を汚染するということが大きな問題となっていた。液晶の汚染が生じた場合、シール剤の周辺部に液晶の配向乱れが生じ、色ムラ等の表示不良の原因となる。

例えば、従来のシール剤として用いられる硬化性樹脂組成物中の硬化性樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の部分(メタ)アクリル化物(特許文献1〜5)、(メタ)アクリル酸エステル樹脂(特許文献6)等が開示されているが、これらの硬化性樹脂は、液晶材料と近い極性値を示して親和しやすい性質を持つことから、液晶中に溶出する傾向があった。

- [0006] また、活性ラジカル発生剤としてシール剤に配合されている重合開始剤も液晶汚染の原因となる。従来のシール剤に配合される重合開始剤としては低分子有機化合物が用いられており、このような重合開始剤は液晶に溶出しやすく、更に、重合終了後においても重合開始剤に由来する残渣体が残存することから、この残渣体が液晶中に溶出して液晶汚染の原因となったり、液晶再配向時の加熱でアウトガスとなってガラス基板間の接着力の低下やギャップムラ発生の原因となったりした。

これに対して、特許文献7には、光重合性組成物と(メタ)アクリロイルオキシ基を有する光重合開始剤とを含有する透明性高分子物質形成材料が重合されてなる透明性高分子物質が、2枚の透明基板間に支持された液晶デバイスが開示されている。こ

の液晶デバイスは、低分子量の重合開始剤を使用しないため、重合終了後の重合開始剤の残渣体が液晶に溶出しにくいことから、液晶の配向の乱れや色ムラ等の表示不良を発生という問題はある程度改良されている。しかしながら、残渣体の液晶への溶出防止は完全ではないことに加え、滴下工法等で未硬化時に液晶と接触した際に重合開始剤が液晶中に溶出したり、硬化後の重合開始剤の残渣体が液晶再配向時の加熱によりアウトガスとなったりするという問題は未だ解決されていなかった。

[0007] また、接着助剤として配合されるアルコキシシラン化合物も液晶汚染の原因となる。

従来のシール剤では、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物が接着助剤として用いられていたが、これらのアルコキシシラン化合物も液晶中に溶出しやすい性質を有する。

[0008] 問題点の第2は、シール剤の接着性の問題である。一般に、紫外線硬化型の樹脂組成物からなるシール剤は、従来の熱硬化型の樹脂組成物からなるシール剤に比べてガラス基板との接着力が低い。また、シール剤は、その耐熱性を向上させるために樹脂のガラス転移温度を上げる方向に改良されているが、樹脂のガラス転移温度が高くなることで、ガラス基板との接着性が更に低下してしまう。ガラス基板との接着性を向上させる方法としては、シランカップリング剤の添加等の方法が知られているが、接着性向上効果は不十分だけでなく、シランカップリング剤が液晶に溶出して液晶を汚染するという問題もあった。

[0009] 特許文献8には、ガラス転移温度が45℃の樹脂からなるコア層とガラス転移温度が105℃の樹脂からなるシェル層からなるコアシェル粒子を含有するエポキシ樹脂性接着剤組成物が開示されている。これはエポキシ樹脂の熱硬化反応時に、コアシェル粒子のゴム成分が熱により膨潤することによって、これが外部からの衝撃を吸収して樹脂硬化物の耐衝撃性が向上し、その結果剥離接着力が向上するというものである。しかしながら、この方法は加熱によるコアシェル粒子の膨潤が前提となっていることから、紫外線硬化型の樹脂組成物(又は紫外線硬化型と熱硬化型とが併用された組成物においては、紫外線硬化を先に行うプロセスのもの)の接着性の向上には効果がないと考えられていた。

[0010] 問題点の第3は、ギャップムラの問題である。滴下工法により液晶表示装置を作製する場合、従来のシール剤では光硬化による硬化性が高すぎて、光硬化後の線膨張率が大きくなってしまい基板ズレによるセルギャップムラ等が生じることがあった。

[0011] このように、液晶汚染の問題、シール剤の接着性、ギャップムラの問題を解決した液晶表示素子用シール剤に用いることができる硬化性樹脂組成物が求められていた。

[0012] 特許文献1:特開平6-160872号公報

特許文献2:特開平1-243029号公報

特許文献3:特開平7-13173号公報

特許文献4:特開平7-13174号公報

特許文献5:特開平7-13175号公報

特許文献6:特開平7-13174号公報

特許文献7:特開平5-264980号公報

特許文献8:特開平7-224144号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記現状に鑑み、液晶表示素子用シール剤として液晶滴下工法により液晶表示素子の製造に用いたときに、液晶の汚染が少なく、基板との接着性に優れ、かつ、セルギャップムラを生じることがない硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、及び、液晶表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、液晶汚染の問題について取り組み鋭意検討したところ、特定の硬化性樹脂、重合開始剤、及び、接着助剤を選択することにより、液晶表示素子用シール剤として用いたときに、未硬化の状態で液晶と接触しても液晶を汚染しにくい硬化性樹脂組成物が得られることを見出し、第1、第2及び第3の本発明を完成するに至った。なお、第1の本発明は、特に硬化性樹脂による液晶汚染を解決したものであり、第2の本発明は、特に重合開始剤による液晶汚染を解決したものであり、第3の本発明は、特に接着助剤による液晶汚染を解決したものである。従って、本発明1-3はそれぞれ独立して実施してもよいが、いくつかを組み合わせる実施した場合には、

より高い効果が得られる。

- [0015] 第1の本発明は、光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂と重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物であって、前記硬化性樹脂は、結晶性エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させてなる(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂である硬化性樹脂組成物である。

(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、1分子内に(メタ)アクリル基とエポキシ基とを有することから、光によっても熱によっても硬化させることができる。従って、第1の本発明の硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤として用いれば、いったん光を照射して仮止めした後に、加熱して本硬化させるような使用ができ、滴下工法による液晶表示素子の製造に好適に用いることができる。

このような(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、原料として用いる結晶性エポキシ樹脂の純度が高く不純物の含有量が小さいことから、液晶を汚染しにくいと考えられる。なお、本明細書において(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸のことをいう。また、本明細書において結晶性樹脂とは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示し、結晶化度が10%を超える樹脂を意味し、非結晶性樹脂とは、示差走査熱量計により示差熱を測定したときに、鋭く明瞭な融点ピークを示さず、結晶化度が10%以下である樹脂を意味する。

- [0016] 上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は結晶性であることが好ましい。結晶性の(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、結晶性が高いことから分子間の相互作用が強く、未硬化の樹脂と液晶とが接しても液晶を汚染しにくいと考えられる。

- [0017] 上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、融点が80℃以下であることが好ましい。80℃を超えると、配合時に高温で加熱する必要があるため、ゲル化等の問題が発生することがある。好ましい下限は40℃である。40℃未満であると、凝集力が低下して本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物の密着性が低下することがある。

- [0018] 上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、樹脂骨格中における硫黄原子と酸素原子との総計が5〜10であることが好ましい。5未満であると、分子としての極性が低くなって液晶を汚染しやすいことがあり、10を超えると、耐湿性に劣ることがある。

上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、樹脂骨格中の硫黄原子と酸素原子との

総計を総原子数で除した値の好ましい下限が0.08、好ましい上限が0.14である。0.08未満であると、極性が低くなって液晶を汚染しやすいことがあり、0.14を超えると、耐湿性に劣ることがある。

- [0019] 上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、結晶性エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させることにより製造することができる。

上記結晶性エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、エーテル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及び、それらの誘導体等が挙げられる。

- [0020] 上記原料として用いる結晶性エポキシ樹脂は、融点が140℃以下であることが好ましい。140℃を超えると、変性反応の際にゲル化してしまうことがある。より好ましい上限は120℃である。また、好ましい下限は40℃である。40℃未満であると、結晶性が低下してしまうことがある。

- [0021] 上記結晶性エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させる方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

上記結晶性エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させる際には、塩基性の触媒を用いることが好ましく、上記塩基触媒としては特に限定されず、例えば、N,N-ジメチルフェニルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルフォスフィン、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化バナジウム等が挙げられる。

また、上記結晶性エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させる際、上記塩基触媒の存在下で、エポキシ基1当量に対して、(メタ)アクリル酸を1〜0.5当量反応させることが好ましい。

- [0022] 第1の本発明の硬化性樹脂組成物における上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂の配合量の好ましい下限は10重量%、好ましい上限は50重量%である。10重量%未満であると、硬化させた硬化物の密着性が低下することがあり、50重量%を超えると、組成物が結晶化してしまうことがある。

- [0023] 本発明の硬化性樹脂組成物においては、上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂以

外の他の硬化性樹脂を含有してもよい。

このような硬化性樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、エチレン誘導体、スチレン誘導体、エポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも、速やかに反応が進行することや接着性が良好であるという点から(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂が好適である。

- [0024] 上記硬化性樹脂は、分子内に水素結合性官能基を有することが好ましい。これにより硬化性樹脂同士の結合性が高まり、結晶と接したときにも結晶を汚染しにくい。上記硬化性樹脂は、分子内に付加反応性官能基を2つ以上有することが好ましく、2つ以上4つ以下有することがより好ましい。これにより、硬化後の未反応の樹脂の残存量を低減させることができ、未反応の樹脂が液晶を汚染するのを防止することができる。
- [0025] 上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、ウレタン結合を有するウレタン(メタ)アクリレート、グリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とから誘導されたエポキシ(メタ)アクリレート、1分子中に3つ以上のOH基を含むポリオールやポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸とからOH基を1つ以上残した状態で誘導された(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0026] 上記ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートと、アクリル酸やヒドロキシエチルアクリレート等のイソシアネートと付加反応する反応性化合物との誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は、カプロラクトンやポリオール等で鎖延長させてもよい。また、市販品としては、例えば、U-122P、U-340P、U-4HA、U-1084A(いずれも新中村化学社製)、KRM7595、KRM7610、KRM7619(いずれもダイセルUCB社製)等が挙げられる。
- [0027] 上記エポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のエポキシ樹脂と、(メタ)アクリル酸とから誘導されたエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、市販品としては、例えば、EA-1020、EA-6320、EA-5520(いずれも新中村化学社製)、やエポキシエステル70PA、エポキシエステル3002A(いずれも共栄社化学社製)等が挙げられる。

- [0028] 上記1分子中に3つ以上のOH基を含むポリオールやポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸とからOH基を1つ以上残した状態で誘導された(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリストールトリアクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。
- [0029] 上記エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂、ウレタン変性(メタ)アクリルエポキシ樹脂等が挙げられる。
- [0030] 上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)アルキル型エポキシ樹脂、テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルキル型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂等を部分(メタ)アクリル化したもの等が挙げられる。なかでも、ノボラック型エポキシ樹脂の部分(メタ)アクリル化したものが好ましい。ベース樹脂としてノボラック型のエポキシ樹脂を使用することにより、直鎖状であるビスフェノール型エポキシ樹脂に比して、本発明のシーラ剤等の貯蔵安定性がより改善されるからである。
- [0031] 上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂の原料エポキシ樹脂は、例えば、ノボラック型としては、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビフェニルノボラック型、トリスフェノールノボラック型、ジシクロペンタジエンノボラック型等が挙げられ、ビスフェノール型としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、2, 2'-ジアリルビスフェノールA型、水添ビスフェノール型、ポリオキシプロピレンビスフェノールA型環式脂肪族エポキシ等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用しても良い。
- [0032] 上記エポキシ樹脂の市販品としては、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えば、エピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004(いずれもジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン850、エピクロン860、エピクロン4055

(いずれも大日本インキ化学工業社製)等が挙げられ、上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えば、エピコート807(ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン830(大日本インキ化学工業社製)等が挙げられ、上記フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、エピクロンN-740、N-770、N-775(大日本インキ化学工業社製)、エピコート152、154(ジャパンエポキシレジン社製)等が挙げられ、上記クレゾールノボラック型としては、例えば、エピクロンN-660、N-665、N-670、N-673、N-680、N-695、N-665-EXP、N-672-EXP(大日本インキ化学工業社製)等が挙げられる。

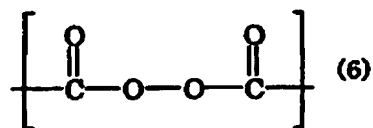
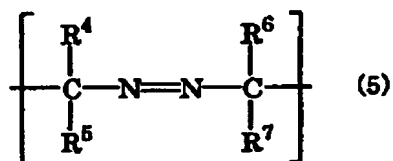
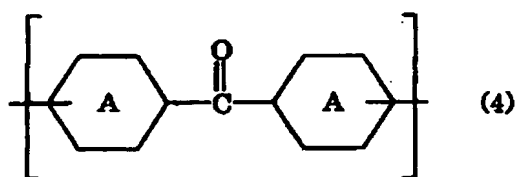
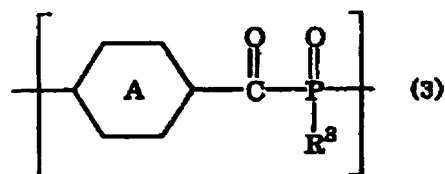
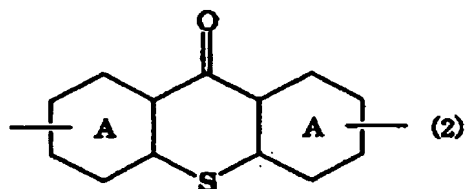
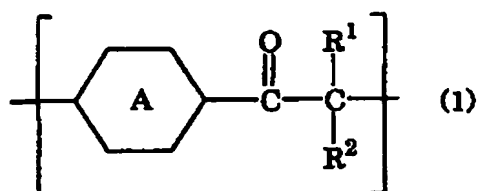
また、上記環式脂肪族エポキシ樹脂としては、例えば、セロキサイド2021、セロキサイド2080、セロキサイド3000(いずれもダイセルUBC社製)等が挙げられ、上記エポキシ樹脂の部分(メタ)アクリル化したものとしては、例えば、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られるもの等が挙げられる。

- [0033] 上記エポキシ樹脂の配合量と(メタ)アクリル酸の配合量とを適宜変更する事により、所望のアクリル化率のエポキシ樹脂を得る事ができる。具体的には、エポキシ基1当量に対するカルボン酸の好ましい下限は0.1当量、好ましい上限は0.5当量であり、より好ましい下限は0.2当量、より好ましい上限は0.4当量である。
- [0034] 上記ウレタン変性(メタ)アクリルエポキシ樹脂としては、例えば、ポリオールと2官能以上のイソシアネートを反応させ、更にこれに水酸基を有する(メタ)アクリルモノマー及びグリシドールを反応させたものや、ポリオールを用いず、2官能以上のイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーやグリシドールを反応させたもの等が挙げられ、更に、イソシアネート基を有する(メタ)アクリレートモノマーにグリシドールを反応させたものであってもよい。
- 具体的には、例えば、まず、トリメチロールプロパン1モルとイソホロンジイソシアネート3モルとを錫系触媒下反応させる。得られた化合物中に残るイソシアネート基と、水酸基を有するアクリルモノマーであるヒドロキシエチルアクリレート、及び、水酸基を有するエポキシであるグリシドールとを反応させることにより得られる。
- [0035] 上記ポリオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソ

ルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール等が挙げられる。

- [0036] 上記イソシアネートとしては、2官能以上であれば特に限定されず、例えば、イソホロンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、リレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1, 6, 10-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。
- [0037] 上記水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA変性エポキシアクリレート等のエポキシアクリレート等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。
- [0038] 第2の本発明は、光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂と重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物であって、前記重合性開始剤は、光及び／又は熱を照射することにより2つの活性ラジカル種に解離するラジカル重合開始基と水素結合性官能基とを1分子中に有するラジカル重合開始剤である硬化性樹脂組成物である。
- [0039] 上記ラジカル重合開始剤において、ラジカル重合開始基とは、光及び／又は熱により2つの活性ラジカル種に解離して、ラジカル重合反応を開始させる官能基を意味する。なかでも、光により2つの活性ラジカル種に解離するラジカル重合開始基を有するラジカル重合開始剤は、滴下工法に好適に用いることができることから好ましい。このようなラジカル重合開始基としては、例えば、カルボニル基、イオウ含有基、アゾ基、有機過酸化物含有基等が挙げられるが、なかでも、下記一般式(1)～(6)で表わされる構造を有する基等が好適である。

[0040] [化1]



上記一般式(1)～(6)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は各々独立的に、炭素原子数1～6のアルキル基、水素原子、水酸基、炭素原子数1～6のアルコキシル基、(メタ)アクリル基、フェニル基を表し、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はシアノ基、炭素原子数1～6のアルキル基、水素原子、水酸基、炭素原子数1～6のアルコキシル基、(メタ)アクリル基、炭素

原子数1〜6のアルキル基又はハロゲン基を有してもよい芳香環を表わし、

[0041] [化2]



は、炭素原子数1〜6のアルキル基又はハロゲン基を有してもよい芳香環を表わす。

[0042] なかでも、比較的弱い光を吸収して活性ラジカル種に解離する上記一般式(1)〜(4)で表される構造を有する基がより好ましく、活性ラジカルが発生効率の面から上記一般式(1)で表される構造を有する基が更に好ましい。

[0043] 上記水素結合性官能基としては、水素結合性を有する官能基又は残基等であれば特に限定されず、例えば、OH基、NH₂基、NHR基(Rは、芳香族又は脂肪族炭化水素、及びこれらの誘導体を表す)、COOH基、CONH₂基、NHOH基等や、分子内にNHCO結合、NH結合、CONHCO結合、NH-NH結合等の残基を有する基等が挙げられる。

上記ラジカル重合開始剤がこのような水素結合性官能基を有することにより、未硬化の第2の本発明の硬化性樹脂組成物が液晶に接した場合であってもラジカル重合開始剤が溶出しにくくなり、液晶汚染が生じにくくなる。

[0044] 上記ラジカル重合開始剤は、1分子中に上記水素結合性官能基を2つ以上含有することが好ましい。また、光及び／又は熱を照射することによりラジカル重合開始剤が解離して生じた2つの活性ラジカル種のいずれもが、少なくとも1つの水素結合性官能基を有することが好ましい。即ち、上記水素結合性官能基は、光及び／又は熱により上記ラジカル重合開始剤が解離して2つの活性ラジカル種が生じた場合に、いずれの活性ラジカル種も少なくとも1つの水素結合性官能基を有するように分子中に配置されていることが好ましい。これにより、生じたすべての活性ラジカル種について、液晶に接した場合であっても上記重合開始剤は硬化性樹脂組成物中に留まることから液晶中に重合開始剤の成分が溶出しにくくなり、液晶汚染が生じにくくなる。

[0045] 上記ラジカル重合開始剤は、更に、2以上の反応性官能基を1分子中に有すること

が好ましい。このような反応性官能基を分子中に有することにより、上記ラジカル重合開始剤自体が、硬化性樹脂と共重合体を形成して固定されることから、重合終了後にも重合開始剤の残渣体が液晶中に溶出することがなく、また、液晶再配向時の加熱によってアウトガスになることもない。

[0046] 上記反応性官能基としては、重合反応により後述する硬化性樹脂と結合できる官能基であれば特に限定されず、例えば、エポキシ基やオキセタニル基等の環状エーテル基、(メタ)アクリル基、スチリル基等が挙げられる。なかでも、(メタ)アクリル基又はエポキシ基が好適である。

[0047] 上記ラジカル重合開始剤の2つ以上の反応性官能基のうち、少なくとも1つが(メタ)アクリル基であることが好ましく、少なくとも1つが環状エーテル基であることが好ましい。

また、光及び／又は熱を照射することによりラジカル重合開始基が解離して生じた2つの活性ラジカル種のいずれもが、少なくとも1つの反応性官能基を有することが好ましい。即ち、上記反応性官能基は、光及び／又は熱により上記ラジカル重合開始基が解離して2つの活性ラジカル種が生じた場合に、いずれの活性ラジカル種も少なくとも1つの反応性官能基を有するように分子中に配置されていることが好ましい。これにより、生じたすべての活性ラジカル種が硬化性樹脂と共重合体を形成して固定されることから、重合終了後にも重合開始剤の残渣体が液晶中に溶出することがなく、また、液晶再配向時の加熱によってアウトガスになることもない。

[0048] 上記ラジカル重合開始剤は、数平均分子量の好ましい下限は300である。300未満であると、ラジカル重合開始剤成分が液晶へ溶出し、液晶の配向を乱しやすくなることがある。好ましい上限は3000である。3000を超えると、第2の本発明の硬化性樹脂組成物の粘度の調整が困難になることがある。

[0049] 上記ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した350nmにおけるモル吸光係数が200～1万 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ であることが好ましい。200 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 未満であると、液晶表示素子用シール剤として用いた場合に、波長が350nm未満の高エネルギー線を照射しなければ十分に硬化させることができず、このような高エネルギー線の照射により液晶や配向膜が劣化してしまうことがある。1万 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ を超えると、液晶表示

素子用シール剤として用いた場合に、波長350nm程度の紫外線を照射したときに表面のみが先に硬化してしまい、内部を十分に硬化させることができないことがある。より好ましくは $300\sim 3000\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ である。

なお、本明細書において、上記モル吸光係数とは、下記式(7)に示す上記ラジカル重合開始剤を含むアセトニトリル溶液についてのランバート・ベールの式によって定められる ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)の値を意味する。

[0050] [数1]

$$\log(I_0/I) = \epsilon c d \quad (7)$$

なお、上記式(7)中、 I_0 は透過光の強度、 I はアセトニトリル純溶媒の透過光の強度、 c はモル濃度(M)、 d は溶液層の厚み(cm)を表し、 $\log(I_0/I)$ は吸光度を表す。

[0051] 上記ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した430nmにおけるモル吸光係数が $100\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下であることが好ましい。 $100\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ を超えると、可視光域の波長の光により活性ラジカルが発生することとなり、取扱い性が非常に悪くなる。

[0052] 上記ラジカル重合開始剤の製造方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸クロリドを用いて、上記ラジカル重合開始基と水酸基とを分子内に2つ以上有するアルコール誘導体を(メタ)アクリルエステル化する方法; 上記ラジカル重合開始基と水酸基又はアミノ基とを分子内に2つ以上有する化合物と、エポキシ基を分子内に2つ以上有する化合物の一方のエポキシ基とを反応させる方法; 上記ラジカル重合開始基と水酸基又はアミノ基とを分子内に2つ以上有する化合物と、エポキシ基を分子内に2つ以上有する化合物の一方のエポキシ基とを反応させ、更に、残りのエポキシ基を(メタ)アクリル酸又は活性水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーやスチレンモノマー等と反応させる方法; 上記ラジカル重合開始基と水酸基又はアミノ基とを分子内に2つ以上有する化合物と、環状エステル化合物又は水酸基を有するカルボン酸化合物等とを反応させ、更に、上記水酸基を(メタ)アクリルエステル化する方法; 上記ラジカル重合開始基と水酸基又はアミノ基とを分子内に2つ以上有する化合物と、二官能イソシアネート誘導体とからウレタン誘導体を合成し、更に、もう一方のイソシアネートを(メ

タ)アクリル酸、グリシドール、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、スチレンモノマー等と反応させる方法等が挙げられる。

- [0053] 上記エポキシ基を分子内に2つ以上有する化合物としては、例えば、二官能エポキシ樹脂化合物が挙げられる。

上記二官能エポキシ樹脂化合物としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等、これらに水添加したエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミン等をエポキシ化した含窒素エポキシ樹脂、ポリブタジエン又はニトリルブタジエンゴム(NBR)等を含むゴム変性エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらの二官能エポキシ樹脂化合物は、固体状であってもよく、液体状であってもよい。

- [0054] 上記水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

- [0055] 上記二官能イソシアネート誘導体としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、トリジンジイソシアネート(TPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHD)I)等が挙げられる。

- [0056] 第2の本発明の硬化性樹脂組成物における上記ラジカル重合開始剤の配合量の好ましい下限は、硬化性樹脂100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は15重量部である。0.1重量部未満であると、第2の本発明の硬化性樹脂組成物を十分に硬化させることができないことがあり、15重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。より好ましい下限は1重量部、より好ましい上限は7重量部である。

[0057] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記ラジカル重合開始剤の他にも他のラジカル重合開始剤を含有してもよい。このような他のラジカル重合開始剤としては、光及び／又は熱によってラジカルを発生させる化合物であれば特に限定されない。

上記熱によってラジカルを発生するラジカル重合開始剤としては、例えば、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

上記光によってラジカルを発生するラジカル重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、チオキサントン化合物等が挙げられる。具体的には、例えば、ベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等が挙げられる。これらの他のラジカル重合開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0058] 本発明の硬化性樹脂組成物における上記他のラジカル重合開始剤の含有量の好ましい下限は、上記硬化性樹脂100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は10重量部である。0.1重量部未満であると、硬化が不十分になることがあり、10重量部を超えると、ラジカル重合開始剤が残存して液晶を汚染するおそれがある。より好ましい下限は1重量部、より好ましい上限は5重量部である。

[0059] 第3の本発明は、光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂、重合開始剤及び接着助剤を含有する硬化性樹脂組成物であって、前記接着助剤は、分子量が500以上のアルコキシシラン化合物、及び／又は、分子量が200以上であり、水素結合性官能基価が 2×10^{-3} 〜 7×10^{-3} mol/gであるアルコキシシラン化合物である硬化性樹脂組成物である。

なお、上記アルコキシシラン化合物とは、下記一般式(8)により表される化合物である。

[0060] [化3]



式(8)中、 R^1 、 R^2 以降はそれぞれ独立しており、構造としては、炭化水素基、水素が挙げられるがより好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基である。また、 n は1〜3の整数である。

[0061] このようなアルコキシシラン化合物のうち、分子量が500以上であるものを含有する第3の本発明の硬化性樹脂組成物は、液晶表示素子用シール剤として液晶滴下工法により液晶表示素子の製造に用いても接着助剤に起因する液晶汚染を生じることがない。

[0062] このような分子量が500以上のアルコキシシラン化合物としては特に限定されず、例えば、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、N-トリエトキシシリルプロピルキニンウレタン、(トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2, -テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2, -テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン、ビス[(3-メチルジメトキシシリル)プロピル]ポリプロピレンオキシド、ビス(ペンタンジオネート)チタン-O, O'-ビス(オキシエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのアルコキシシラン化合物は、例えば、チッソ社製、荒川化学社製(「コンポセランE202」)等の市販のものを用いてもよいし、反応性基及び／又は重合性基を有するアルコキシシランより合成してもよい。

[0063] また、アルコキシシラン化合物のうち、分子量が200以上であり、水素結合性官能基価が $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるものを含有する第3の本発明の硬化性樹脂組成物は、液晶表示素子用シール剤として液晶滴下工法により液晶表示素子の製造に用いても接着助剤に起因する液晶汚染を生じることがない。

なお、上記水素結合性官能基価は、下記式(9)により算出することができる。

[0064] [数2]

$$\text{水素結合性官能基価 (mol/g)} = 1 \text{ 分子中の水素結合性官能基の数} / \text{分子量} \quad (9)$$

上記アルコキシシラン化合物中の水素結合性官能基としては -NH_2 基を除く水素結

合性を有する官能基又は残基等であれば特に限定されず、例えば、 $-OH$ 基、 $-SH$ 基、 $-NHR$ 基(R は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、又は、これらの誘導体を表す)、 $-COOH$ 基、 $-NHOH$ 基等の官能基、また分子内に存在する $-NHCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONHCO-$ 、 $-NH-NH-$ 等の残基が挙げられる。

[0065] このような分子量が200以上であり、かつ、水素結合性官能基価が $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるアルコキシシラン化合物としては特に限定されず、例えば、 N -3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(N -ア릴アミノ)プロピルトリメトキシシラン、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]尿素、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、3-(2, 4-ジニトロフェニルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、 N -(ヒドロキシエチル)- N -メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシ-4-(3-トリエトキシプロポキシ)ジフェニルケトン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 O -(メタクリロキシエチル)- N -(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、 N -(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 N -1-フェニルエチル- N' -トリエトキシシリルプロピルウレア、 O -(プロパルギロキシ)- N -(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン、(3-トリエトキシシリルプロピル)- ϵ -ブチルカルバメート、 N -(3-トリエトキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシブチルアミド、(S)- N -トリエトキシシリルプロピル- O -メントカルバメート、3-(トリエトキシシリルプロピル)- p -ニトロベンズアミド、 N -(トリエトキシシリルプロピル)- O -ポリエチレンオキシドウレタン、 N -トリエトキシシリルプロピルキニンウレタン、 N -トリエトキシシリルプロピルキニンウレタン、 N -[5-(トリメトキシシリル)-2-アザ-1-オキソ-ペンチル]カプロラクタム、 O -(ビニロキシエチル)- N -(トリエトキシシリルプロピル)ウレタン等が挙げられる。

[0066] これらの分子量が200以上であり、かつ、水素結合性官能基価が $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるアルコキシシラン化合物は、例えば、チッソ社製等の市販のものを用いてもよい。また、これらのアルコキシシラン化合物は、 NH_2 基、 NCO 基、アクリロイル基、エポキシ基等の反応性の官能基を有する市販のアルコキシシラン等から合成することもできる。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシランとカレンズMOI(昭和電

工社製)との等量反応物、3-アミノプロピルトリメトキシシランとエポコート828(ジャパンエポキシレジン社製)との等量反応物、3-アミノプロピルトリメトキシシランと3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランとの等量反応物、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランと2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル樹脂との等量反応物、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランと3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとの等量反応物、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシランと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等量反応物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと2-ヒドロキシエチルアクリル酸エステル樹脂との等量反応物、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとの等量反応物等が挙げられる。

[0067] 上記分子量が500以上のアルコキシシラン化合物と、分子量が200以上であり、水素結合性官能基価が $2 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であるアルコキシシラン化合物とは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0068] 上記アルコキシシラン化合物は、重合性官能基及び／又は反応性官能基を少なくとも一つ以上有することが好ましい。これにより、第3の本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させる際に上記アルコキシシラン化合物は硬化物中に取り込まれることから、硬化後に液晶中に溶出することがない。

上記重合性官能基、反応性官能基としては、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性の重合性官能基又は活性水素と反応する反応性官能基であれば特に限定されない。

上記重合性官能基としては、例えば、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ基、ビニル基等が挙げられる。上記活性水素と反応する反応性官能基としては、例えば、イソシアネート基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ基等が挙げられる。なかでも、一般的なシーラ剤硬化成分と共に硬化し、より液晶に対して溶けにくくなりやすいことから、エポキシ基、アクリロイル基及びメタアクリロイル基からなる群より選択される少なくとも1種が好適である。

[0069] 第3の本発明の硬化性樹脂組成物中における上記アルコキシシラン化合物の配合量の好ましい下限は硬化性樹脂100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は20重量部である。0.1重量部未満であると、接着強度や耐水性の機能を十分に発揮

できないことがあり、20重量部を超えると、硬化性等の硬化性樹脂組成物としての基本機能を損なうおそれがある。

- [0070] 本発明者らは、シーラ剤の接着性の問題について取り組み鋭意検討したところ、硬化後の硬化物のガラス転移温度が特定の値であるような硬化性樹脂組成物に、特定のコアシェル構造を有する樹脂微粒子を配合することにより、光により硬化した場合であっても、顕著な基板との接着性の向上効果が得られることを見出し、第4の本発明を完成するに至った。

第4の本発明は、光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂、重合開始剤及び樹脂微粒子を含有する硬化性樹脂組成物であって、前記樹脂微粒子は、ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂からなるコア粒子と、前記コア粒子の表面に形成されたガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である樹脂からなるシェル層とを有するものであり、硬化物は、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数 10Hz の条件で動的粘弾性測定法(DMA法)により測定したガラス転移温度が 120°C 以上である硬化性樹脂組成物である。

- [0071] 上記樹脂微粒子は、ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂からなるコア粒子と、上記コア粒子の表面に形成されたガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である樹脂からなるシェル層とを有する。

なお、本明細書においてガラス転移温度は、特に限定しない限りは通常のDSC法により昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定したものを意味する。

- [0072] 上記ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂としては特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリルモノマーの重合体が好適である。

上記(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等が挙げられる。これらの(メタ)アクリルモノマーは単独で重合してもよく、二種以上を共重合してもよい。

- [0073] 上記ガラス転移温度が $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ である樹脂としては特に限定されず、例えば、イソプロピルメタクリレート、 t -ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メチルメタクリレート、スチレン、4-クロロスチレン、2-エチルスチレン

、アクリロニトリル、塩化ビニル等を重合した重合体が挙げられる。これらのモノマーは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0074] 上記樹脂微粒子の粒子径は第4の本発明の硬化性樹脂組成物の使用目的により適宜選択されるが、液晶表示素子用シール剤として用いられる場合、好ましい下限は0.01 μm 、好ましい上限は5 μm である。この範囲内であると、上記硬化性樹脂に対する樹脂微粒子の表面積が十分に大きく、効果的なコア層の膨潤効果が現れ、更に液晶表示素子用シール剤として用いたときの基板間のギャップ出し作業性も確保することができる。
- [0075] 上記樹脂微粒子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、コアを構成するモノマーのみを用いて乳化重合法によりコア粒子を形成させた後、更にシェルを構成するモノマーを加えて重合してコア粒子の表面にシェル層を形成させる方法等が挙げられる。
- [0076] 第4の本発明の硬化性樹脂組成物における上記樹脂微粒子の配合量の好ましい下限は、上記硬化性樹脂100重量部に対して15重量部、好ましい上限は50重量部である。15重量部未満であると、十分な接着性向上効果が得られないことがあり、50重量部を超えると、必要以上に増粘してしまうことがある。より好ましい上限は20重量部である。
- [0077] 第4の本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の昇温速度5°C/分、周波数10Hzの条件で動的粘弾性測定法(DMA法)により測定したガラス転移温度が120°C以上である。120°C未満であると、上記樹脂微粒子を添加してもガラス基板との接着性の向上効果が得られない。ガラス転移温度の上限は特にないが、好ましい上限は180°Cである。180°Cを超えると、接着性を十分に得られないことがある。より好ましい上限は150°Cである。
- なお、ここで硬化物は、光及び/又は熱により硬化させた硬化物を意味する。
- [0078] 第4の本発明の硬化性樹脂組成物は、ガラス基板を接着し、硬化させたときの接着強度が150N/cm²以上であることが好ましい。150N/cm²未満であると、得られる液晶表示装置の強度が不足することがある。
- なお、上記接着強度は、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物を用いて2枚のガラス

基板を接着し硬化させた後、2枚のガラス基板を剥離するのに要する引張強度から求めることができる。

- [0079] 本発明者らは、ギャップムラの問題について取り組み鋭意検討したところ、無機粒子を含有し、特定の平均線膨張率を示す硬化性樹脂組成物を用いれば、基板ズレによるセルギャップムラが生じることがないことを見出し、第5及び第6の本発明を完成するに至った。

第5の本発明は、光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂、重合開始剤及び平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子を含有する硬化性樹脂組成物であって、光のみにより硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が 1×10^{-4} 〜 $5\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が 2×10^{-4} 〜 $1\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ である硬化性樹脂組成物である。

第6の本発明は、光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂、重合開始剤及び平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子を含有する硬化性樹脂組成物であって、光及び熱により硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が 5×10^{-5} 〜 $1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が 1×10^{-4} 〜 $3\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ である硬化性樹脂組成物である。

- [0080] 第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂としては、1分子中に環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを有するものが好適である。これにより第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物は、光硬化性と熱硬化性とを併せ持つことになり、滴下工法による液晶表示装置の製造に用いるシール剤、封口剤及び上下導通材料の少なくとも一つとして用いた際に、光照射により仮硬化させた後に加熱により本硬化を行うことができる。

- [0081] 上記第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂の環状エーテル基としては特に限定されないが、例えば、エポキシ基又はオキセタン基が好適である。また、上記反応性樹脂中のラジカル重合性官能基としては特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル基が好適である。

- [0082] 上記第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂中における環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを合計した官能基当量の好ましい下限は2.5mmol/g、好ましい上限は5.5mmol/gである。2.5mmol/g未満であると、耐熱性や耐湿性に劣ることがあり、5.5mmol/gを超えると、基板等に対する密着性が不十分となることがある。
- [0083] 上記第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂中におけるラジカル重合性官能基の官能基当量の好ましい下限は2.0mmol/g、好ましい上限は5.0mmol/gである。2.0mmol/g未満であると、耐熱性や耐湿性に劣ることがあり、5.0mmol/gを超えると、基板等に対する密着性が不十分となることがある。
- [0084] 上記第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂中におけるラジカル重合性官能基の当量を環状エーテル基の当量で除した値の好ましい下限は1、好ましい上限は9である。1未満であると、光反応性が低下してしまい、ギャップ調整後にシール剤に光を照射しても初期の仮止め硬化がなくなってしまうばかりか、液晶への溶出が大きくなることがあり、9を超えると、接着性や透湿性の面で不十分となることがある。
- [0085] 上記第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂は、液晶との相溶性を低め、汚染を無くす点で水酸基及び／又はウレタン結合を有することが好ましく、また、耐熱性向上の点でビフェニル骨格、ナフタレン骨格、ビスフェノール骨格、ノボラック型エポキシ樹脂の部分(メタ)アクリル化物より選択される少なくとも1つの分子骨格を有することが好ましい。
- [0086] 上記第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂は、更に原子数24以下の環状構造を有することが好ましい。ここで原子数とは、上記環状構造を構成する分子中の炭素、水素、酸素等の原子の数の合計を意味する。原子数が24を超えると、後述する線膨張係数を満足できなかったり、耐熱性に劣ったりすることがある。
- [0087] 上記第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂中における環状構造の当量の好ましい下限は1.5mmol/g、好ましい上限は6.0mmol/gである。1.5mmol/g未満であると、線膨張係数が大きくなり後述する範囲を満足できな

くなることがあり、6.0mmol/gを超えると、基板等に対する密着性が不十分となることがある。

- [0088] 上記環状構造を構成する原子としては特に限定されないが、骨格構造は炭素原子であることが好ましく、このような環状構造は、芳香族性であることが好ましい。
上記芳香族性としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、インデン、ナフタリン、テトラリン、アントラセン、フェナントレン等が挙げられる。
- [0089] 上記第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物に用いる硬化性樹脂の数平均分子量の好ましい下限は300、好ましい上限は550である。300未満であると液晶へ溶出して液晶の配向を乱すことがあり、550を超えると、増粘のため、シール剤、封口剤又は上下導通材料の調製が困難となることがある。
- [0090] 上記無機粒子は、第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物の硬化収縮を防止し、下述の線膨張係数を達成させる役割を有する。
上記無機粒子としては特に限定されず、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、タルク、ガラスビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、窒化珪素、スメクタイト、モンモリロナイト、アロフェン、チタン酸カリウム、ゼオライト、セピオライト、炭酸カルシウム、カルシア、マグネシア、フェライト、ヘマタイト、ホウ酸アルミニウム等からなるものが挙げられる。なかでも、シリカ、アルミナが好適である。
上記無機粒子の形状としては特に限定されず、球状、針状、板状等の定型物または非定型物が挙げられる。
- [0091] 上記無機粒子は、スペーサー基を介してイミダゾール骨格とアルコキシシリル基とが結合した構造を有するイミダゾールシラン化合物、エポキシシラン化合物、及び、アミノシラン化合物からなる群より選択される少なくとも1つにより表面処理されていてもよい。このような表面処理を施すことにより、上記無機粒子と上記反応性樹脂との親和性を高めることができるとともに、これらがシランカップリング剤として働き、接着力や保存安定性が向上する。
- [0092] 上記無機粒子の平均粒子径の上限は1 μ mである。1 μ mを超えると、本発明の光

熱硬化性樹脂組成物を光及び／又は熱により硬化した硬化物の表面が凹凸となり、セルギャップの精度が劣る。好ましい下限は $0.01\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $0.1\mu\text{m}$ である。 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、チクソトロピー性が高くなり、凝集物が発生することがある。

[0093] 第5及び第6の本発明の硬化性樹脂組成物における上記無機粒子の含有量は、硬化性樹脂100重量部に対して好ましい下限が10重量部、好ましい上限が50重量部、より好ましい下限が15重量部、より好ましい上限が35重量部である。

[0094] 第5の本発明の硬化性樹脂組成物は、光のみにより硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が 1×10^{-4} ～ $5\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が 2×10^{-4} ～ $1\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ である。平均線膨張率 α_1 が $1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 未満であるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $2\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 未満であると、滴下工法による液晶表示装置の製造に用いるシール剤、封口剤又は上下導通材料として用いた際に、光照射による仮硬化後に加熱による本硬化を行っても基板等への密着が不十分となり、十分な接着性が得られない。平均線膨張率 α_1 が $5\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ を超えるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $1\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、仮硬化のときに基板がずれたりしてセルギャップムラが生じる。

[0095] 第6の本発明の硬化性樹脂組成物は、光及び熱により硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が 5×10^{-5} ～ $1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が 1×10^{-4} ～ $3\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ である。平均線膨張率 α_1 が $5\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 未満であるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 未満であると、滴下工法による液晶表示装置の製造に用いるシール剤、封口剤又は上下導通材料として用いた際に、光照射による仮硬化後に加熱による本硬化を行っても基板等への密着が不十分となり、十分な接着性が得られない。平均線膨張率 α_1 が $1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ を超えるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $3\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ を超えるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $1\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ を超えると、仮硬化のときに基板がずれたりしてセルギャップムラが生じる。

⁴/℃を超えると、得られる液晶表示装置の耐熱性や冷熱サイクル特性が劣る。

[0096] 以上説明した第1〜3の本発明の硬化性樹脂は、主に液晶汚染の問題を解決するものであり、第4の本発明の硬化性樹脂は、主に接着性の問題を解決するものであり、第5〜6の本発明の硬化性樹脂組成物は、主にセルギャップの問題を解決するものである。これらは、独立して実施してもよいが、それぞれの目的を阻害しない範囲で併用することにより、滴下工法による液晶表示素子の製造に用いる液晶表示素子用シール剤に好適に用いることができる。

[0097] 第1〜6の本発明の硬化性樹脂組成物は、更に硬化剤を含有してもよい。上記硬化剤としては特に限定されず、例えば、アミン化合物、多価フェノール系化合物、酸無水物等が挙げられる。

上記アミン化合物とは、分子中に1個以上の1〜3級のアミノ基を有する化合物のことをいい、例えば、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の芳香族アミン；2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；2-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン化合物；セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド化合物；ジシアンジアミド等が挙げられる。また、味の素ファインテクノ社より市販されている、アミキュアPN-23、アミキュアMY-24等のアミンアダクト類も用いることができる。

上記多価フェノール系化合物としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社より市販されているエピキュア170、エピキュアYL6065等のポリフェノール化合物；エピキュアMP402FPI等のノボラック型フェノール樹脂等が挙げられる。

上記酸無水物としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社より市販されているエピキュアYH-306、YH-307等が挙げられる。

これらの硬化剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、硬化性樹脂と混合した場合の低温硬化性、ポットライフが優れていることから固体アミン化合物がより好適である。上記固体アミン化合物のなかでも、硬化性組成物の保存安定性の観点から、融点が100℃以上のものがより好ましい。

[0098] 第1〜6の本発明の硬化性樹脂組成物における上記硬化剤の含有量の好ましい下限は、上記硬化性樹脂100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は100重量

部である。0.1重量部未満であると、硬化が不十分になることがあり、100重量部を超えると、硬化性樹脂組成物の保存安定性が劣るおそれがある。より好ましい下限は1重量部、より好ましい上限は50重量部である。

[0099] 第1〜6の本発明の硬化性樹脂組成物は、更に必要に応じて、チクソトロピー性を調整する揺変剤、ギャップ調整剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、フィラー等の充填剤等を含有してもよい。

[0100] 第1〜6の本発明の硬化性樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記硬化性樹脂、重合開始剤及び必要に応じて配合される各種の添加剤等を、従来公知の方法により混合する方法等が挙げられる。このとき、イオン性の不純物を除去するために層状珪酸塩鉱物等のイオン吸着性固体と接触させてもよい。

[0101] 更に、第1〜6の本発明の硬化性樹脂組成物を製造する際には、硬化性樹脂組成物を構成する成分を混合した後にフィルターを用いて濾過を行う工程を行うことが好ましい。

通常、硬化性樹脂と硬化剤やフィラーとの親和性は必ずしも高くないことから、通常の方法により各成分を混合しただけでは硬化剤やフィラーが充分には樹脂中に分散せず、その一部は凝集して凝集体を形成してしまう。このような凝集体が生じたとしても、従来の工法により液晶表示素子用シール剤を製造する場合には、熱プレス工程によりセルギャップが調整されることから、ほとんど影響はなかった。しかし、滴下工法により液晶表示素子を製造する場合には、熱プレスによるセルギャップの調整工程がないため、液晶表示素子用シール剤中に粒子径の大きな凝集体が含まれるときには、得られる液晶表示素子のセルギャップにまで影響するものと思われる。

硬化性樹脂組成物を構成する成分を混合した後にフィルターを用いて濾過を行うことにより、セルギャップに影響する比較的粒子径の大きな凝集体を確実に除去できることから、上記凝集体に起因するセルギャップ不良が生じることがない。

硬化性樹脂組成物を構成する成分を混合した後にフィルターを用いて濾過を行う工程を有する硬化性樹脂組成物の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0102] 上記フィルターとしては、少なくとも目的とする液晶表示素子のセルギャップに影響を与える程度の粒子径の凝集体を除去できるものであれば特に限定されない。好ましく

は、目的とする液晶表示素子のセルギャップの2倍以上の粒子径を有する凝集体を除けること、より好ましくは、目的とする液晶表示素子のセルギャップ以上の粒子径を有する凝集体を除けることである。ただし、回路等の透明基板上に形成された部品がシール部の一部又は全部にかかる構造の液晶表示素子の場合には、該部品の大きさ分だけシール部の幅が実際のセルギャップよりも狭くなることから、その狭くなったシール部の幅以上の粒子径を有する凝集体を除けることが更に好ましい。

このようなフィルターとしては、例えば、目的とする液晶表示素子の基板間距離(セルギャップ)以上の粒子径を有する粒子の捕集効率が70%以上であるもの;流量2L/min、圧力4.6N/cm²の空気を流したときの空気流動抵抗値が10mmH₂O以上であるもの等が挙げられる。

- [0103] また、硬化性樹脂組成物は粘度が高いことから、上記濾過の際には硬化性樹脂組成物を加圧することが好ましい。従って、上記フィルターとしては、加圧にも耐え得るものであることが好ましい。このようなフィルターとしては、ステンレス等の金属やセラミックス等からなるものが好適である。

なお、上記濾過工程においては、濾過する際の温度は硬化反応を抑えるために低いほど好ましいが、少しでも上記硬化性樹脂組成物の粘度を低下させ濾過効率を向上させるため、硬化が起こらない範囲内で上記硬化性樹脂組成物を加熱することが好ましい。上記濾過の際の上記硬化性樹脂組成物の温度の好ましい下限は25℃、好ましい上限は70℃である。この範囲外であると、濾過効率が悪くなるとともに、濾過時にかかる加熱時間が長くなるため、濾液の粘度が上昇したり、保存時又は使用時におけるシール剤の粘度の上昇度合いが大きくなったりすることがある。より好ましい下限は30℃、より好ましい上限は60℃である。

また、硬化性樹脂組成物の構成成分、特に硬化剤について、常温付近における上記硬化性樹脂組成物の粘度の上昇をできる限り抑えられるものを選択することが好ましい。

- [0104] 上記フィルターを用いて濾過を行う工程に先立っては、硬化性樹脂組成物を構成する成分を十分に混合しておくことが好ましい。混合が不十分であると、フィルターによって除かれる成分の量が多くなり、設計通りの性能を有する液晶表示素子用シール

剤が得られないことがある。

上記混合の方法としては特に限定されず、例えば、従来から行われている遊星式混練機や三本ロール等を用いる方法が挙げられる。

[0105] 本発明の硬化性樹脂組成物は、目的とする液晶表示素子の基板間距離以上の粒子径を有する粒子の含有率が30重量%以下であることが好ましい。

[0106] 第1〜6の本発明の硬化性樹脂組成物は、液晶表示素子用シール剤として液晶滴下工法により液晶表示素子の製造に用いたときに、液晶の汚染が少なく、基板との接着性に優れ、かつ、セルギャップムラを生じることがない。

本発明の硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤もまた、本発明の1つである。

本発明の硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用封口剤もまた、本発明の1つである。

[0107] また、液晶表示素子には、一般的に、2枚の透明基板上の対向する電極間を上下導通させるために、上下導通材料が使用されている。上記上下導通材料は通常、硬化性樹脂組成物に導電性微粒子が含有されて構成されている。

本発明の硬化性樹脂組成物と導電性微粒子とを含む液晶表示素子用上下導通材料もまた、本発明の1つである。

[0108] 上記導電性微粒子としては特に限定されず、例えば、金属微粒子；樹脂基材微粒子に金属メッキを施したもの（以下、金属メッキ微粒子という）；樹脂基材微粒子に金属メッキを施した後樹脂等で被覆したもの（以下、被覆金属メッキ微粒子という）；更にこれらの金属微粒子、金属メッキ微粒子、被覆金属メッキ微粒子で表面に突起を有するもの等が挙げられる。なかでも、樹脂組成物中への均一分散性や導電性に優れることから、金メッキや銅メッキを施した金属メッキ微粒子や被覆金属メッキ微粒子が好ましい。

[0109] 上記導電性微粒子の、上記硬化性樹脂組成物100重量部に対する配合量の好ましい下限は0.2重量部、好ましい上限は5重量部である。

[0110] 本発明の液晶表示素子用上下導通材料を製造する方法としては特に限定されず、例えば、上記硬化性樹脂組成物、上記導電性微粒子等を所定の配合量となるように

配合し、真空遊星式攪拌装置等で混合する方法等が挙げられる。

[0111] 本発明の液晶表示素子用シール剤、本発明の液晶表示素子用封口剤、及び、本発明の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いて液晶表示素子を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により製造することができる。ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板の一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により長方形のシールパターンを形成する。更に、もう一方の透明基板に、本発明の液晶表示素子用上下導通材料をディスペンサー塗布等により所定の電極上に上下導通用パターンを形成する。なお、上下導通材料を用いる代わりにシール剤に導電性微粒子を含有させ、上下導通を図ることも可能である。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を上下導通材料未硬化の状態で重ねあわせ、シール部及び上下導通材料部に紫外線を照射して硬化させる。本発明の液晶表示素子用シール剤及び本発明の液晶表示素子用上下導通材料が熱硬化性を有する場合には、更に100〜200℃のオープン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させ、液晶表示素子を作製する。

[0112] 本発明の液晶表示素子用シール剤、本発明の液晶表示素子用封口剤、及び本発明の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いてなる液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

[0113] また、本発明者らは、滴下工法により製造された液晶表示素子について鋭意検討を行った結果、配向膜とシール剤とが接触している場合において液晶材料の汚染が起りやすく、表示画像の不良が生じやすいことを見出した。従って、液晶表示素子において配向膜とシール剤とが接触しない構造にすることにより表示不良を効果的に防止することができる。

一方の面の少なくとも一部に配向膜が形成された一対の透明基板が、その外周付近を囲繞するように形成されたシール剤を介して前記配向膜が形成された面同士が対峙するように一定の間隔で対向配置され、前記透明基板及びシール剤により形成された空間に液晶材料が封入されている液晶表示素子であって、前記配向膜と前記シール剤とが接触しない液晶表示素子もまた、本発明の1つである。

[0114] 図1は、本発明の液晶表示素子の一例を模式的に示す部分拡大断面図であり、図2は、本発明の液晶表示素子の一例を示す水平断面図である。

図1に示すように、本発明の液晶表示素子10は、その表面に配向膜13が形成された2枚の透明基板11が、配向膜13同士が対向するようにシール剤12を介して接着された構造となっている。

また、図示はしないが、透明基板11と配向膜13との間には、例えば、錫ドープ酸化インジウム膜(ITO膜)等からなる透明電極が形成されている。

このような透明電極は、上記透明基板の表面に公知の真空蒸着法、スパッタリング法、パイロゾル法、ディッピング法等により形成することができる。

[0115] また、図2に示すように、本発明の液晶表示素子10において、シール剤12は、透明基板11の外周付近を囲繞するように形成されており、配向膜13は、透明基板11の表面であって、シール剤12に囲われた領域内に、シール剤12と接触することがないように形成されている。

[0116] 本発明の液晶表示素子10において、シール剤12と配向膜13とは、非接触であればよいが、これらは、5 μ m以上離れていることが好ましい。5 μ m未満であると、表示不良を防げないことがある。

なお、本発明の液晶表示素子は、図1及び図2に示した構造に特に限定されることはなく、例えば、スペーサー、TFT素子、カラーフィルタ等の液晶表示素子として必要とされる従来公知のいかなる部材が設けられた構造であってもよい。

[0117] 本発明の液晶表示素子を構成する透明基板としては特に限定されず、例えば、ガラス、樹脂等従来から液晶表示素子として用いられている公知のものが挙げられる。また、上記透明基板の大きさ及び厚さとしては特に限定されず、目的とする液晶表示素子の大きさに合わせて適宜決定される。

[0118] また、上記配向膜としては特に限定されず、従来から液晶表示素子に使用されているものを使用することができるが、耐熱性、耐薬品性及び透明基板への接着性等に優れることからポリイミドが一般的に使用される。

[0119] このような構造の本発明の液晶表示素子は、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明ガラス基板の双方の面の所定の位置に、フレキソ印刷、グラビア印刷、インクジェット印刷、スクリーン印刷及びスピンコーター等を用いてポリイミド等からなる長方形の配向膜を形成する。このとき、シール剤の塗布位置に配向膜が形成されないようにする。

次に、上記配向膜にラビング処理等の配向処理を施した後に、上記透明基板の外周付近であって、配向膜と接触することがない位置にシール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により上記配向膜を囲うような形状のシールパターンを形成する。

次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板のシール剤により囲われた枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して硬化させる。上記シール剤が熱硬化性を有する場合には、更に80〜200℃のオープン中で0.5〜2時間加熱硬化させて硬化を完了させて、本発明の液晶表示素子を製造することができる。

- [0120] 本発明の液晶表示素子は、透明基板上に形成された配向膜とシール剤とが接触していないことから、最も液晶材料の汚染が生じやすいシール剤が形成された周辺付近の液晶材料が汚染されにくいことから、高品質な表示画像が得られる。

発明の効果

- [0121] 本発明によれば、液晶表示素子用シール剤として液晶滴下工法により液晶表示素子の製造に用いたときに、液晶の汚染が少なく、基板への接着性に優れ、かつ、セルギャップムラを生じることがない硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、及び、液晶表示素子を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

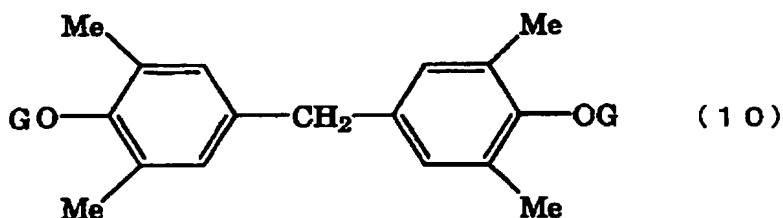
- [0122] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

- [0123] (実施例1)

下記一般式(10)で表される結晶性エポキシ樹脂(新日鐵化学社製:YSLV-80XY、融点78℃)1000重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を、空気を送り込みながら、

90℃で還流攪拌しながら5時間反応させ、非結晶性(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂(50%部分アクリル化物)を得た。

[0124] [化4]



式中、Gはグリシジル基を表す。

[0125] トリメチロールプロパン134重量部、重合開始剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.01重量部、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート25.5重量部及びグリンドール111重量部を加え、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、シリチンV85)10重量部が充填されたカラムで濾過し、ウレタン変性部分アクリル化物を得た。

[0126] 得られた(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂40重量部、ウレタン変性部分アクリル化物20重量部、潜在性熱硬化剤としてヒドラジド系硬化剤(味の素ファインテクノ社製、アミキュアVDH)15重量部、光重合開始剤として2,2-ジエトキシアセトフェノン1重量部、シリカ粒子(平均粒径1.5 μm)23重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を、三本ロールを用いて均一な液になるまで充分に混合して硬化性樹脂組成物を得た。

[0127] 得られた硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤として液晶表示装置を作製した。

即ち、透明電極付きの2枚の透明基板の一方に、シール剤を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チッソ社製、JC-5004LA)の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせて、シール

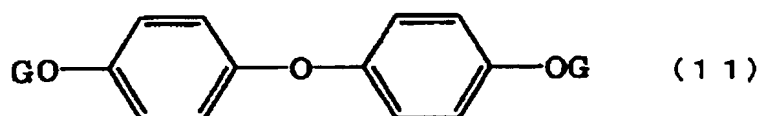
部に高圧水銀ランプを用い紫外線を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で30秒照射した。その後、液晶アニールを 120°C にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示装置を得た。

[0128] (実施例2)

下記一般式(11)で表される結晶性エポキシ樹脂(新日鐵化学社製:YSLV-80DE、融点 79°C)1000重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を、空気を送り込みながら、 90°C で還流攪拌しながら5時間反応させ、結晶性(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂(50%部分アクリル化物)を得た。

非結晶性(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂(50%部分アクリル化物)の代わりにこの結晶性(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂(50%部分アクリル化物)を用いた以外は実施例1と同様の方法により、硬化性樹脂組成物を調製し、これをシール剤として液晶表示装置を作製した。

[0129] [化5]

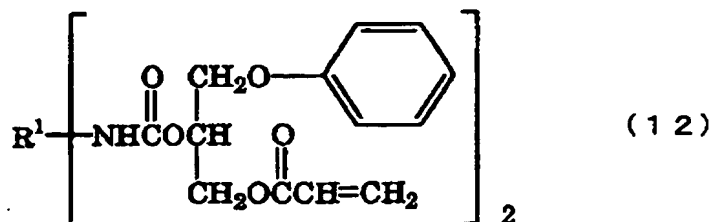


式中、Gはグリシジル基を表す。

[0130] (比較例1)

下記一般式(12)で表されるウレタンアクリレート(共栄社化学社製、AH-600)35重量部、2-ヒドロキシブチルアクリレート15重量部、イソボニルアクリレート50重量部、ベンゾフェノン3重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように混合し、光硬化型のシール剤を得、これを用いて液晶表示装置を作製した。

[0131] [化6]

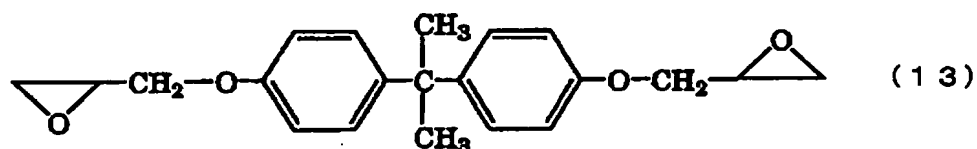


式中、R¹ は炭素数5のアルキル鎖を表す。

[0132] (比較例2)

下記一般式(13)で表されるビスフェノールAエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、エピコート828US)50重量部、ヒドラジド系硬化剤(日本ヒドラジン工業社製、NDH)25重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合し、シール剤を得、これを用いて液晶表示装置を作製した。

[0133] [化7]



実施例1、2及び比較例1、2で作製した液晶表示装置について、60℃、95%RH、500時間放置前後に、シール部周辺の液晶に生じる色ムラを目視で観察し、◎(色ムラが全くない)、○(色ムラが微かにある)、△(色ムラが少しある)、×(色ムラがかなりある)の4段階で液晶汚染性の評価を行った。なお、ここでは1区につきサンプル数5で行った。

結果を表1に示した。

[0134] [表1]

	色ムラ評価
実施例1	○
実施例2	◎
比較例1	×
比較例2	×

(実施例3)

実施例1と同様にして得られた硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合した後、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、導電性微粒子として金メッキを施した金属メッキ微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールAU-2

06) 2重量部を配合し、真空遊星式攪拌装置で混合して、液晶表示素子用上下導通材料を作製した。

- [0135] 透明基板に、得られた上下導通材料をディスペンサー塗布により上下導通用の電極上に上下導通用パターンを形成したこと以外は実施例1と同様にして液晶表示装置を作製した。

得られた液晶表示装置を60℃、95%RH環境下で500時間放置したが、導通性は良好であった。

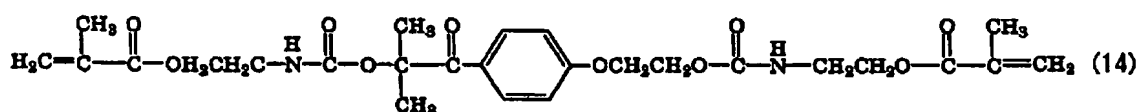
- [0136] (実施例4)

(1) ラジカル重合開始剤の製造

反応フラスコに1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製) 50モルを入れ、乾燥エアー雰囲気下で加熱溶解させた。

その中にジブチルチンジラウレート0.05モルと、2-メタクリルオキシエチレンイソシアネート(昭和電工社製) 100モルとをゆっくりと滴下し、滴下し終わってから更に赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後、精製を行い下記式(14)で表されるラジカル重合開始剤Aを得た。

- [0137] [化8]



(2) 硬化性樹脂組成物の調製

得られたラジカル重合開始剤A 3重量部、硬化性樹脂として、部分アクリレート化エポキシ樹脂(ダイセル・ユーシービー社製、UVAC1561) 40重量部、アクリレート変性エポキシ樹脂(ダイセル・ユーシービー社製、EB3700) 20重量部、充填剤として球状シリカ(アドマテックス社製、SO-C1) 15重量部、エポキシ熱硬化剤としてフジキュアーFXR-1030(富士化成工業社製) 15重量部、カップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を均一な液となるようにペイントロールを用いて十分に混合し、硬化性樹脂組成物を得た。

[0138] (3) 液晶表示素子の作製

得られた硬化性樹脂組成物100重量部にスペーサー微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールSP-2055)1重量部を分散させ、液晶表示素子用シール剤として、2枚のラビング済み配向膜及び透明電極付きガラス基板の一方にディスペンサーで塗布した。

続いて液晶(チッソ社製、JC-5004LA)の微小滴を透明電極付きガラス基板のシール剤の枠内全面に滴下塗布し、すぐにもう一方の透明電極付きガラス基板を貼り合せ、シール剤部分に高圧水銀ランプを用いて紫外線を100mW/cm²で30秒照射した。

。

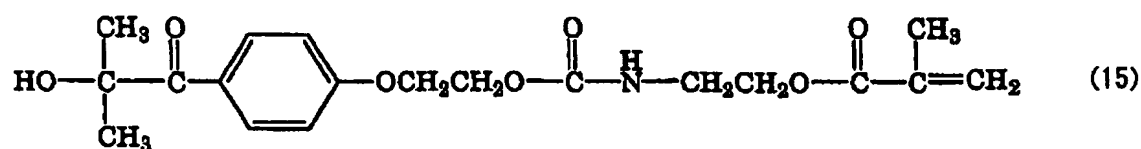
その後120℃で1時間加熱を行い熱硬化させて液晶表示素子を得た。

[0139] (実施例5)

反応フラスコに1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン50モルを入れ、乾燥エア-雰囲気下で加熱溶解させた。

その中にジブチルチンジラウレート0.05モルと、2-メタクリルオキシエチレンイソシアネート50モルとを反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってから赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後、精製を行い下記式(15)で表される中間体aを得た。

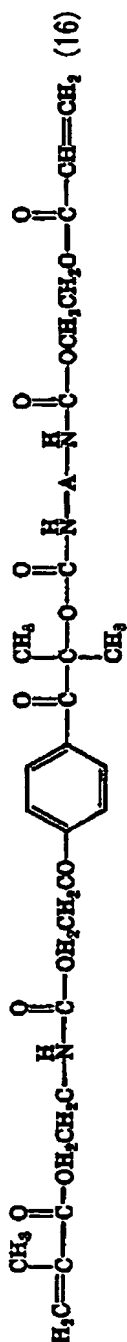
[0140] [化9]



得られた中間体a50モルを反応フラスコに入れ、乾燥エア-雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート0.05モルと、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(デグサ社製、TMHDI)50モルとを反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってから2-ヒドロキシエチルアクリレート(デグサ社製、TEHA)50モルとを反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後精製を行い

下記式(16)で表されるラジカル重合開始剤Bを得た。

[0141] [化10]



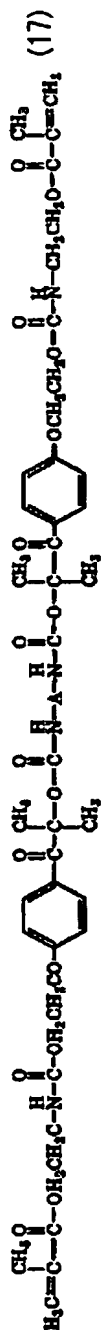
上記一般式(16)中、Aは2, 2, 4-及び2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン基を表す。

[0142] ラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Bを用いた以外は、実施例4と同様の方法により硬化性樹脂組成物を調製し、液晶表示素子を作製した。

[0143] (実施例6)

実施例5の作製した中間体a100モルを反応フラスコに入れ、乾燥エア－雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート0.1モルと、2, 2, 4-及び2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート50モルとを反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってから赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後精製を行い下記式(17)で表されるラジカル重合開始剤Cを得た。

[0144] [化11]



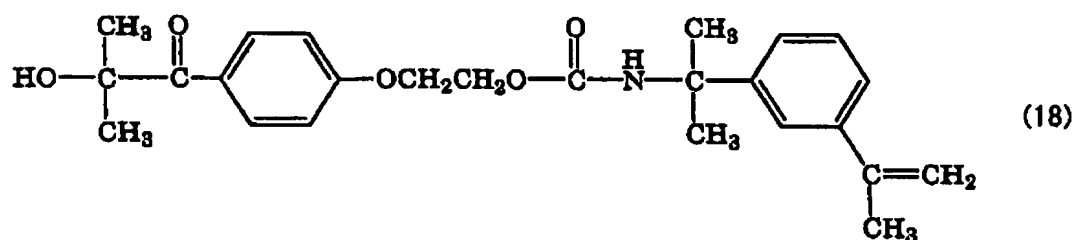
上記一般式(17)中、Aは2, 2, 4-及び2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン基を表す。

[0145] ラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Cを用いた以外は、実施例4と同様の方法により硬化性樹脂組成物を調製し、液晶表示素子を作製した。

[0146] (実施例7)

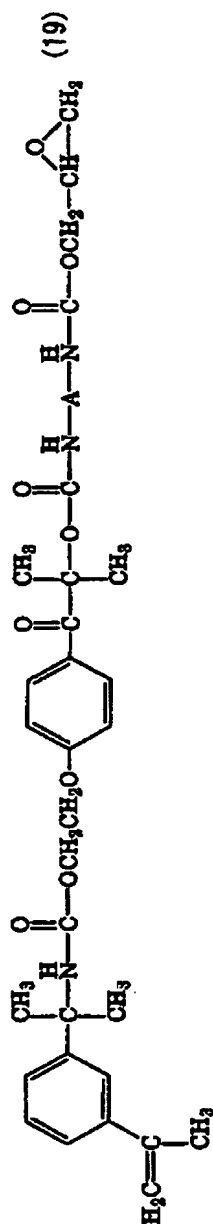
反応フラスコに1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン50モルを入れ、乾燥エア-雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート0.05モルと、3-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート50モルとを反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってから赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後精製を行い下記式(18)で表される中間体bを得た。

[0147] [化12]



得られた中間体b50モルを反応フラスコに入れ、乾燥エア-雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート0.05モルと、2, 2, 4-及び2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート50モルとを反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってからグリシドールを反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後精製を行い下記式(19)で表されるラジカル重合開始剤Dを得た。

[0148] [化13]



ラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Dを用いた以外は、実施例4と同様の方法により硬化性樹脂組成物を調製し、液晶表示素子を作製した。

[0149] (比較例3)

ラジカル重合開始剤Aの代わりに「ダロキュア1173」(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を用いた以外は、実施例4と同様の方法により硬化性樹脂組成物を調製し、液晶表示素子を作製した。

[0150] (比較例4)

ラジカル重合開始剤Aの代わりに「イルガキュア184」(チバ・スペシヤリティー・ケミカルズ社製)を用いた以外は、実施例4と同様の方法により硬化性樹脂組成物を調製し、液晶表示素子を作製した。

[0151] 実施例4〜7及び比較例3、4で得られたラジカル重合開始剤、硬化性樹脂組成物及び液晶表示素子を以下の方法で評価した。

結果を表2に示した。

[0152] (液晶比抵抗保持率測定)

アンプル瓶(内径:10.0mm)に硬化性樹脂組成物0.5gを入れ、液晶0.5gを加えた。この瓶を120℃のオープンに1時間投入し、室温(25℃)に戻ってから液晶部分を液晶比抵抗測定装置(東亜電波工業社製、SM-8210型)、電極に液体用電極(安藤電気社製、LE-21 型)を用い、標準温度湿度状態(20℃、65%RH)で液晶比抵抗を測定した。なお、液晶比抵抗保持率は、下記式により求めた。

[0153] [数3]

$$\text{液晶比抵抗保持率 (\%)} = \left(\frac{\text{シール剤添加後の使用液晶比抵抗}}{\text{シール剤未添加での使用液晶比抵抗}} \right) \times 100$$

(ネマティック-等方性液体転移点(N-I点)変化測定)

アンプル瓶(内径:10.0mm)に硬化性樹脂組成物0.5gを入れ、液晶0.5gを加えた。この瓶を120℃のオープンに1時間投入し、室温(25℃)に戻ってからアルミパンに液晶部分を入れ昇温速度10℃/分で測定しピーク温度を測定した。なお、熱分析装置としては、MDSC(TA Instruments社製)を使用した。ネマティック-等方性液体転移点変化は、下記式により求めた。

[0154] [数4]

$$\text{N-I点変化 (℃)} = \left(\frac{\text{シール剤未添加での液晶のN-I点}}{\text{シール剤添加での液晶のN-I点}} \right)$$

(接着性評価)

硬化性樹脂組成物100重量部にスペーサー微粒子(積水化学工業社製、マイクロパー

ルSP-2055)1重量部を分散させ、スライドガラスの中央部に取り、他のスライドガラスをその上に重ね合わせてシール剤を押し広げて厚みを均一にし、高圧水銀ランプを用い紫外線を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ で30秒照射した。その後 120°C 、1時間の加熱を行い

、接着試験片を得た。この試験片についてテンションゲージを用いて接着強度を測定した。

[0155] (液晶表示パネル評価(色ムラ評価))

得られた液晶表示素子について、作製直後、及び、 65°C 95%RHの条件下で1000時間の動作試験後におけるシール剤付近の液晶配向乱れを目視により以下の基準で評価した。なお、サンプル数は6とした。

◎:色ムラが全くない

○:色ムラが微かにある

△:色ムラが少しある

×:色ムラがかなりある

[0156] [表2]

	液晶比抵抗保持率(%)	N-I点変化($^\circ\text{C}$)	接着性評価(N/cm^2)	液晶表示パネル評価
実施例4	80.2	-2.03	470	◎
実施例5	88.3	-1.81	510	◎
実施例6	84.8	-2.43	392	◎
実施例7	76.4	-2.53	451	◎
比較例3	7.8	-4.29	363	△
比較例4	4.2	-5.13	314	×

[0157] (実施例8)

実施例4と同様にして得られた硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合した後、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、導電性微粒子として金メッキを施した金属メッキ微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールAU-206)2重量部を配合し、真空遊星式攪拌装置で混合して、液晶表示素子用上下導通材料を作製した。

[0158] 透明基板に、得られた上下導通材料をディスペンサー塗布により上下導通用の電極

上に上下導通用パターンを形成したこと以外は実施例4と同様にして液晶表示素子を作製した。

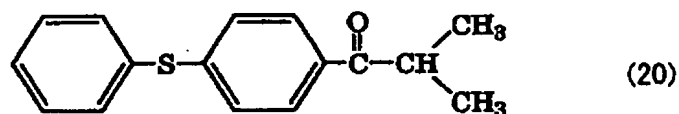
得られた液晶表示装置を60℃、95%RH環境下で500時間放置したが、導通性は良好であった。

[0159] (実施例9)

(化合物(1)の合成)

滴下ロート、メカニカルスターラー、塩化水素ガストラップ付き3つロフラスコに、フェニルスルフィド(10mol)、塩化アルミニウム(10mol)、二硫化炭素(2L)を入れ0℃下で攪拌した。その反応溶液にイソブチリルクロライド(10mol)を反応溶液が10℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってから更に室温で24時間攪拌した。その反応溶液に氷水を加え反応を停止させ、有機層をクロロホルムで抽出し、有機層をイオン交換水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その溶液を減圧下で濃縮し精製することにより下記式(20)に示す構造の化合物(1)を得た。

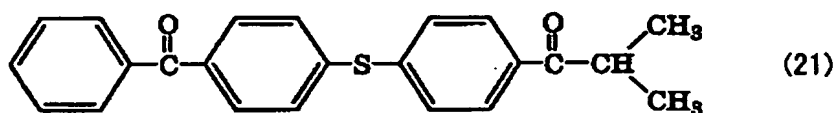
[0160] [化14]



(化合物(2)の合成)

滴下ロート、メカニカルスターラー、塩化水素ガストラップ付き3つロフラスコに、化合物(1)(5mol)、塩化アルミニウム(5mol)、二硫化炭素(1L)を入れ0℃下で攪拌した。その反応溶液にベンゾイルクロライド(5mol)を反応溶液が10℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってからさらに室温で24時間攪拌した。その反応溶液に氷水を加え反応を停止させ、有機層をクロロホルムで抽出し、有機層をイオン交換水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。その溶液を減圧下で濃縮し精製することにより下記式(21)に示す構造の化合物(2)を得た。

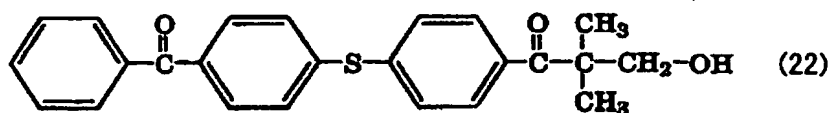
[0161] [化15]



(ラジカル重合開始剤Aの合成)

窒素下のフラスコに化合物(2) (2mol)、ジメチルスルフォキシド(2L)を入れ、更に水酸化カリウムのメタノール溶液(水酸化カリウム:2mol/エタノール:100mL)を加え室温で攪拌した。その溶液にパラホルムアルデヒド(アルデヒド単位として2mol)を加え室温で5時間攪拌した。その溶液に塩酸を加えて中和し、有機層を酢酸エチルで抽出し、有機層をイオン交換水で洗浄した後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶液を減圧下で濃縮し精製することにより下記式(22)に示す構造のラジカル重合開始剤Aを得た。

[0162] [化16]



ラジカル重合開始剤A2重量部、部分アクリレート化エポキシ樹脂(ダイセル・ユーシービー社製、UVAC1561)40重量部、ビスフェノールAエポキシアクリレート樹脂(ダイセル・ユーシービー社製、EB3700)20重量部を配合し、これを70℃に加熱してラジカル重合開始剤Aを溶解させた後、遊星式攪拌装置を用いて攪拌し混合物を得た。

この混合物に充填剤として球状シリカ(アドマテックス社製、SO-C1)15重量部、エポキシ熱硬化剤(大塚化学社製、ADH)5重量部、カップリング剤(信越化学社製、KBM403)1重量部を配合し遊星式攪拌装置にて攪拌した後、セラミック3本ロールにて分散させて硬化性樹脂組成物を得た。

[0163] 得られた硬化性樹脂組成物100重量部にスペーサー微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールSP-2055)1重量部を分散させ、液晶表示素子用シール剤として、2枚のラビング済み配向膜及び透明電極付きガラス基板の一方にディスペンサーで塗布

した。

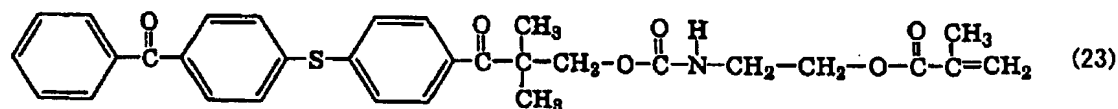
続いて液晶(チッソ社製、JC-5004LA)の微小滴を透明電極付きガラス基板のシール剤の枠内全面に滴下塗布し、すぐにもう一方の透明電極付きガラス基板を貼り合わせ、シール剤部分に350nm以下の光をカットするフィルター付き高圧水銀ランプを用いて50mW/cm²で20秒照射して硬化させて液晶表示素子を得た。

[0164] (実施例10)

(ラジカル重合開始剤Bの合成)

反応フラスコに実施例9記載の化合物(2)(1mol)を入れ乾燥air雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート0.001mol、2-メタクリルオキシエチレンイソシアネート(昭和電工社製)1molをゆっくりと滴下し、滴下し終わってから更に90℃で赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後精製を行い下記式(23)に示す構造のラジカル重合開始剤Bを得た。

[0165] [化17]



実施例9のラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Bを用いた以外は、実施例9と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例9と同様にして液晶表示素子を得た。

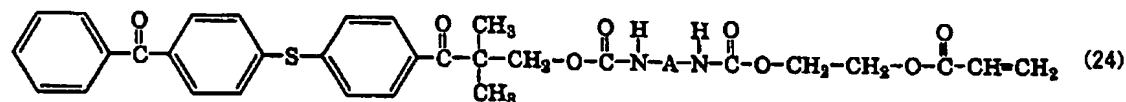
[0166] (実施例11)

(ラジカル重合開始剤Cの合成)

反応フラスコに実施例9記載の化合物(2)(1mol)を入れ乾燥air雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート(0.001mol)、2,2,4-及び2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(デグサ社製、0.5mol)を反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、滴下し終わってから2-ヒドロキシエチルアクリレート(0.5mol)を加え反応温度が90℃を超えないようにゆっくりと滴下し、赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存しなくなるまで90℃で反応させ、その後精

製を行い下記式(24)に示す構造のラジカル重合開始剤Cを得た。

[0167] [化18]



ただし、式(24)中Aは、2, 2, 4-及び2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレン基を表す。

[0168] 実施例9のラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Cを用いた以外は、実施例9と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

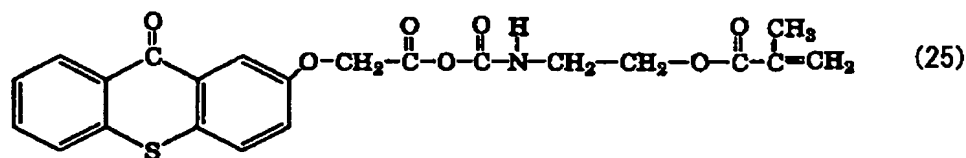
その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例9と同様にして液晶表示素子を得た。

[0169] (実施例12)

(ラジカル重合開始剤Dの合成)

反応フラスコに2-カルボキシルメトキシチオキサン-9-オン(1mol)を入れ乾燥air雰囲気下で加熱溶解させた。その中にジブチルチンジラウレート0.001mol、2-メタクリルオキシエチレンイソシアネート(昭和電工社製)1molをゆっくりと滴下し、滴下し終わってから更に90℃で赤外吸収スペクトル分析によりイソシアネート基が残存なくなるまで90℃で反応させ、その後精製を行い下記式(25)に示す構造のラジカル重合開始剤Dを得た。

[0170] [化19]



実施例9のラジカル重合開始剤Aの代わりにラジカル重合開始剤Dを用いた以外は、実施例9と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例9と同様にして液晶表示素子を得た。

[0171] (比較例5)

実施例9のラジカル重合開始剤Aの代わりにイルガキュア2959(長瀬産業社製)を用いた以外は、実施例9と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例9と同様にして液晶表示素子を得た。

[0172] (比較例6)

実施例9のラジカル重合開始剤Aの代わりにイルガキュア651(長瀬産業社製)を用いた以外は、実施例9と同様にして硬化性樹脂組成物を得た。

その後、得られた硬化性樹脂組成物を用いて実施例9と同様にして液晶表示素子を得た。

[0173] 実施例9～12及び比較例5、6で得られたラジカル重合開始剤、硬化性樹脂組成物及び液晶表示素子を以下の方法で評価し、それぞれの結果を下記表3に示した。

[0174] (モル吸光係数の測定)

紫外外部吸光スペクトル用アセトニトリル(同仁化学社製)を用いて試料濃度が 1.0×10^{-4} Mになるようにラジカル重合開始剤溶液を調製し、光路長(1cm)の石英セルに入れて分光光度計(UV-2450、島津製作所社製)を用いて吸光度の測定を行った。モル吸光係数は、測定された吸光度を溶液のモル濃度(M)とセルの厚み(cm)で割った値とした。

[0175] (液晶比抵抗保持率の測定)

アンプル瓶(内径:10.0mm)に硬化性樹脂組成物0.5gを入れ、液晶0.5gを加えた。この瓶を120℃のオープンに1時間投入し、室温(25℃)に戻ってから液晶部分を液晶比抵抗測定装置(KEITHLEY Instruments社製、6517A)、電極に液体用電極(安藤電気社製、LE-21 型)を用い、標準温度湿度状態(20℃、65%RH)で液晶比抵抗を測定し、液晶比抵抗保持率を求めた。

[0176] (ネマティック-等方性液体転移点(N-I点)変化測定)

アンプル瓶(内径:10.0mm)に硬化性樹脂組成物0.5gを入れ、液晶0.5gを加えた。この瓶を120℃のオープンに1時間投入し、室温(25℃)に戻ってからアルミパンに液晶部分を入れ昇温速度10℃/分で測定しピーク温度を測定し、ネマティック-等方性液体転移点及びネマティック-等方性液体転移点変化を求めた。なお、熱分

析装置としては、MDSC (TA Instruments社製) を使用した。

[0177] (アクリル基の転化率測定)

得られた硬化性樹脂組成物100重量部にスペーサー微粒子(積水化学工業社製、ミク

ロパールSP-2055) 1重量部を分散させ、ガラス(コーニング社製、1737)の中央部に取り、他のガラス(コーニング社製、1737)をその上に重ね合わせて硬化性樹脂組成物を押し広げて厚みを均一にして試験片を作製した。

作製した試験片に350nm以下の光をカットするフィルター付き高圧水銀ランプを50 mW/cm²で20秒間照射した。その後試験片の一方のガラスを剥がし、赤外分光光度計(EXCALIBUR FTS3000MX、BIO RAD社製)を用いて測定を行った。別途測定した硬化前のアクリル基のピーク面積(815〜800cm⁻¹)と硬化後のアクリル基のピーク面積(815〜800cm⁻¹)をリファレンスピーク面積(845〜820cm⁻¹)として比較することにより転化率を算出した。アクリル基の転化率は下記式より算出した。

[0178] [数5]

アクリル基の転化率

$$= \{ 1 - (\text{硬化後のアクリル基のピーク面積} / \text{硬化後のリファレンスピーク面積}) / (\text{硬化前のアクリル基のピーク面積} / \text{硬化前のリファレンスピーク面積}) \} \times 100$$

(接着性評価)

硬化性樹脂組成物100重量部にスペーサー微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールSP-2055) 1重量部を分散させ、スライドガラスの中央部に取り、他のスライドガラスをその上に重ね合わせて硬化性樹脂組成物を押し広げて厚みを均一にし、350nm以下の光をカットするフィルター付き高圧水銀ランプを用い50mW/cm²で20秒照射した。その後120℃、1時間の加熱を行い、接着試験片を得た。この試験片についてテンションゲージを用いて接着強度を測定した。

[0179] (液晶表示パネル評価(色ムラ評価))

得られた液晶表示素子について、作製直後、及び、65℃95%RHの条件下で1000時間の動作試験後におけるシール剤付近の液晶配向乱れを目視により以下の基準で評価した。なお、サンプル数は6とした。

◎:色ムラが全くない

○:色ムラが微かにある

△:色ムラが少しある

×:色ムラがかなりある

[0180] [表3]

	モル吸光係数 ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)	液晶比抵抗保持率 (%)	N-1点変化 ($^{\circ}C$)	アクリル基転化率 (%)	接着性評価 (N/cm^2)	液晶表示パネル評価
実施例9	1900	80	-1.6	95	450	◎
実施例10	1500	70	-1.8	95	420	◎
実施例11	1200	65	-1.4	95	410	◎
実施例12	1200	75	-1.8	90	480	◎
比較例5	50	40	-1.4	20	400	×
比較例6	150	5	-6.5	80	360	△

(実施例13)

実施例9と同様にして得られた硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロール

を用いて十分に混合した後、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、導電性微粒子として金メッキを施した金属メッキ微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールAU-206)2重量部を配合し、真空遊星式攪拌装置で混合して、液晶表示素子用上下導通材料を作製した。

[0181] 透明基板に、得られた上下導通材料をディスペンサー塗布により上下導通用の電極上に上下導通用パターンを形成したこと以外は実施例9と同様にして液晶表示素子を作製した。

[0182] 得られた液晶表示素子について、液晶表示パネル評価(色ムラ評価)を同様に行い、上下導通材料付近の液晶配向乱れを目視で観察したところ、色ムラが全くなかった。また、導通性も良好であった。

[0183] (実施例14)

硬化性樹脂として、部分アクリレート化エポキシ樹脂(ダイセル・ユーシービー社製、UVAC1561)70重量部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業社製、エピクロン830S)30重量部、充填剤として球状シリカ(アドマファイン社製、S-O-C1)20重量部、硬化剤としてアミキュアVDH(味の素ファインテクノ社製)40重量部、光ラジカル重合開始剤としてイルガキュア907(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)3重量部からなる組成物を均一な液となるように混合し、硬化性樹脂組成物原液を得た。

得られた硬化性樹脂組成物原液100重量部に、コンポセランE202(荒川化学社製、平均分子量560)5重量部を混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

[0184] 得られた硬化性樹脂組成物を液晶表示素子用シール剤として液晶表示素子を作製した。

即ち、2枚の透明電極付き透明基板の一方に、液晶表示素子用シール剤を長方形の枠を描くようにディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チッソ社製、JC-5004L A)の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐにもう一方の透明基板を重ね合わせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を $50\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で120秒照射した。その後液晶アニールを 120°C 、1時間行い同時に液晶表示素子用シール剤を熱硬化させて液晶表示素子を得た。

[0185] (実施例15)

3-イソシアナートリメトキシシラン1molとエピクロンEXA-7120(大日本インキ化学工業社製)1molとを錫触媒存在下70℃、12時間反応してアルコキシシラン化合物を作製した。このアルコキシシラン化合物の分子量は、約655であった。

得られたアルコキシシラン化合物5重量部を、実施例14で作製した硬化性樹脂組成物原液100重量部に混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例14と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0186] (実施例16)

実施例14で作製した硬化性樹脂組成物原液100重量部に対して、N-1-フェニルエチル-N'-トリエトキシシリルプロピルウレア(分子量349.5、水素結合性官能基価 $5.72 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$)5重量部を混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例14と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0187] (実施例17)

3-アミノプロピルトリメトキシシラン1molと3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン1molとを、70℃、12時間反応してアルコキシシラン化合物を作製した。このアルコキシシラン化合物の分子量は約413、水素結合性官能基価は $2.42 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

得られたアルコキシシラン化合物5重量部を、実施例14で作製した硬化性樹脂組成物原液100重量部に混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例14と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0188] (実施例18)

3-アミノプロピルトリメトキシシラン1molとカレンズMOI1molとを12時間反応してアルコキシシラン化合物を作製した。このアルコキシシラン化合物の分子量は約334、水素結合性官能基価は $2.99 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

得られたアルコキシシラン化合物5重量部を、実施例14で作製した硬化性樹脂組成

物原液100重量部に混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例14と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0189] (実施例19)

3-イソシアナートリメトキシシラン1molと2-ヒドロキシエチルメタクリレート1molとを、錫触媒存在下70℃、12時間反応してアルコキシシラン化合物を作製した。このアルコキシシラン化合物の分子量は約271、水素結合性官能基価は $3.69 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

得られたアルコキシシラン化合物5重量部を、実施例14で作製した硬化性樹脂組成物原液100重量部に混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例14と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0190] (比較例7)

実施例14で作製した硬化性樹脂組成物の原液のみ(コンポラセンE202を混合する前の硬化性樹脂組成物)を硬化性樹脂組成物とした。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例14と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0191] (比較例8)

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン3重量部を、実施例14で作製した硬化性樹脂組成物原液100重量部に混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例14と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0192] (比較例9)

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3重量部を、実施例14で作製した硬化性樹脂組成物原液100重量部に混合して、硬化性樹脂組成物を調製した。

得られた硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例14と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0193] (評価)

実施例14～19及び比較例7～9で得られた硬化性樹脂組成物の接着性、耐湿接着性、及び、液晶表示素子の色むらを以下の方法で評価した。

結果を表4に示した。

[0194] (1)接着性評価

硬化性樹脂組成物100重量部に対して、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ のポリマービーズ(積水化学工業社製、マイクロパールSP)3重量部を遊星式攪拌装置によって分散させ均一な液とし、この少量をスライドガラスの中央部に取り、他のスライドガラスをその上に重ね合わせて押し広げた後、紫外線を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で30秒照射した。その後 100°C 、1時間の加熱を行い、接着試験片を得た。得られた試験片について、オートグラフ(島津製作所社製)を用いて接着強度を測定した。

[0195] (2)耐湿接着性評価

接着性評価において作製したのと同様の接着片を 120°C 、2気圧の飽和水蒸気下に24時間保存した後、オートグラフ(島津製作所社製)を用いて接着強度を測定した。

[0196] (3)色むら評価

得られた液晶表示素子についてシール部周辺の液晶に生じる色むらを目視にて観察し、以下の基準により評価を行った。

◎:色むらが全くない

○:色むらがほとんどない

△:少し色むらがある

×:色むらがかなりある

[0197] [表4]

	接着性(N/cm ²)	耐湿接着性(N/cm ²)	色ムラ評価
実施例14	392	343	◎
実施例15	451	392	◎
実施例16	353	304	◎
実施例17	363	314	◎
実施例18	402	343	◎
実施例19	441	392	◎
比較例7	216	20	◎
比較例8	392	314	×
比較例9	343	294	×

(実施例20)

実施例14と同様にして得られた硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ローラーを用いて十分に混合した後、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、導電性微粒子として金メッキを施した金属メッキ微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールAU-206)2重量部を配合し、真空遊星式攪拌装置で混合して、液晶表示素子用上下導通材料を作製した。

- [0198] 透明基板に、得られた上下導通材料をディスペンサー塗布により上下導通用の電極上に上下導通用パターンを形成したこと以外は実施例14と同様にして液晶表示素子を作製した。

得られた液晶表示素子は、導通性が良好であった。

[0199] (実施例21)

(1) 硬化性樹脂組成物の作製

ラジカル重合性官能基を有する樹脂として、ビスフェノールA型エポキシアクリレート(ダイセルUCB社製:EB3700)60重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製:エピコート828)10重量部、光ラジカル重合開始剤(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製:IR-651)2重量部を配合し、これを70℃に加熱して光ラジカル重合開始剤を溶解させた後、遊星式攪拌装置にて混合攪拌して混合物を得た。

- [0200] この混合物にコアシェル構造微粒子(日本ゼオン社製:F-351)10量部、球状シリカ(アドマファイン社製:SO-C1)16重量部、熱硬化剤(大塚化学社製:ADH)2重量

部を配合し、遊星式攪拌装置にて混合攪拌した後、セラミックス3本ロールにて分散させて、硬化性樹脂組成物を得た。

[0201] (2) 硬化物のガラス転移温度の測定

得られた硬化性樹脂組成物を $5 \times 35 \times 0.35$ mmの短冊状の薄片状に塗布し、これを100mWの強度の紫外線を30秒間照射した後に、更に120℃、60分間熱処理して硬化させ、測定用試験片を得た。

動的粘弾性測定装置(DMA)にて20℃～180℃の温度範囲で弾性率 E' と $\tan \delta$ を求め、この値から硬化性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度を測定したところ、150℃であった。

[0202] (3) 接着試験

得られた硬化性樹脂組成物100重量部に対し、5 μ mのガラス短繊維スペーサー5重量部を配合、混合したものを、無アルカリガラス基板(コーニング社製: #1737)に微小滴下し、これに同じガラス基板を十字状に貼り合わせた。100mWの強度の紫外線を30秒間照射した後に、更に120℃、60分間熱処理して硬化させ、測定用試験片を得た。

各々のガラス基板を上下に配したチャックに固定し、引張速度5mm/secの条件で引張強度を求め、これを接着強度とした。接着強度は180N/cm²であった。

[0203] (比較例10)

ラジカル重合性官能基を有する樹脂としてビスフェノールA型エポキシアクリレート(ダイセルUCB社製: EB3700)60重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製: エピコート828)10重量部、光ラジカル重合開始剤(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製: IR-651)2重量部を配合し、これを70℃に加熱して光ラジカル重合開始剤を溶解させた後、遊星式攪拌装置にて混合攪拌して混合物を得た。この混合物に球状シリカ(アドマファイン社製: SO-C1)26重量部、熱硬化剤(大塚化学社製: ADH)2重量部を配合し、遊星式攪拌装置にて混合攪拌した後、セラミックス3本ロールにて分散させて、硬化性樹脂組成物を得た。

[0204] 得られた硬化性樹脂組成物について、実施例21と同様の方法により硬化物のガラス転移温度及び接着強度を測定したところ、ガラス転移温度は150℃、接着強度は80

N/cm²であった。

[0205] (比較例11)

ラジカル重合性官能基を有する樹脂としてプロピレンオキサイド付加ビスフェノールA型エポキシアクリレート(共栄社化学社製:3002A)60重量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製:エピコート828)10重量部、光ラジカル重合開始剤(チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製:IR-651)2重量部を配合し、これを70℃に加熱して光ラジカル重合開始剤を溶解させた後、遊星式攪拌装置にて混合攪拌して混合物を得た。この混合物にコアシェル構造微粒子(日本ゼオン社製:F-351)10重量部、球状シリカ(アドマファイン社製:SO-C1)16重量部、熱硬化剤(大塚化学社製:ADH)2重量部を配合し、遊星式攪拌装置にて混合攪拌した後、セラミックス3本ロールにて分散させて、硬化性樹脂組成物を得た。

[0206] 得られた硬化性樹脂組成物について、実施例21と同様の方法により硬化物のガラス転移温度及び接着強度を測定したところ、ガラス転移温度は100℃、接着強度は90 N/cm²であった。

[0207] (実施例22)

実施例21と同様にして得られた硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合した後、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、導電性微粒子として金メッキを施した金属メッキ微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールAU-206)2重量部を配合し、真空遊星式攪拌装置で混合して、液晶表示素子用上下導通材料を作製した。

[0208] 透明電極付きの2枚の透明基板の一方に、実施例21で得られた硬化性樹脂組成物をシール剤として長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。更に、もう一方の透明基板に、得られた上下導通材料をディスペンサー塗布により上下導通用の電極上に上下導通用パターンを形成した。続いて、液晶(チッソ社製、JC-5004LA)の微小滴をシール剤塗布した透明基板の枠内全面に滴下塗布し、直ぐに他方の透明基板を重ねあわせてシール部及び上下導通材料部に高圧水銀ランプを用い紫外線を100mW/cm²で30秒照射した。その後、液晶アニールを120℃にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示装置を作製した。

得られた液晶表示装置は導通性が良好であった。

[0209] (実施例23)

(A) アクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂の合成

液状のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(ダウケミカル社製:D. E. N. 431)100重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を、空気を送り込みながら、90℃で還流攪拌しながら5時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、シリチンV85)10重量部が充填されたカラムで濾過し、アクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂(50%部分アクリル化物)を得た。

[0210] (B) ウレタン変性部分アクリル化物の合成

トリメチロールプロパン134重量部、重合開始剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウリレート0.01重量部、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート25.5重量部及びグリシドール111重量部を加え、空気を送り込みながら、90℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、シリチンV85)10重量部が充填されたカラムで濾過し、ウレタン変性部分アクリル化物を得た。

[0211] (A) で得られたアクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂40重量部、(B) で得られたウレタン変性部分アクリル化物20重量部、潜在性熱硬化剤としてヒドラジド系硬化剤(味の素ファインテクノ社製、アミキュアVDH)15重量部、光重合開始剤として2,2-ジエトキシアセトフェノン1重量部、シリカ粒子(平均粒径0.5 μ m)23重量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合し、シール剤を得た。

[0212] 透明電極付きの2枚の透明基板の一方に、得られたシール剤を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チッソ社製、JC-5004LA)の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、直ぐに他方の透明基板を重ねあわせてシール

部に高圧水銀ランプを用い紫外線を100mW/cm²で30秒照射した。その後、液晶アニールを

120℃にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示装置を作製した。

[0213] (実施例24)

(C) アクリル酸変性プロピレンオキサイドビスフェノールAエポキシ樹脂の合成

液状のポリオキシアルキレンビスフェノールAジグリシジルエーテル(旭電化工業社製、EP4000S) 1440重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を、空気を送り込みながら、90℃で還流攪拌しながら5時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、シリチンV85) 10重量部が充填されたカラムで濾過し、アクリル酸変性プロピレンオキサイドビスフェノールAエポキシ樹脂(50%部分アクリル化物)を得た。

[0214] 実施例23の(B)で得られたウレタン変性部分アクリル化物20重量部の代わりに、(C)で得られたアクリル酸変性プロピレンオキサイドビスフェノールAエポキシ樹脂20重量部を用い、ヒドラジド系硬化剤(味の素ファインテクノ社製、アミキュアVDH) 15重量部の代わりに、ヒドラジド系硬化剤(日本ヒドラジン工業社製、NDH) 15重量部を用いた以外は実施例23と同様にしてシール剤を得、これを用いて液晶表示装置を作製した。

[0215] (比較例12)

ウレタンアクリレート(共栄社化学社製、AH-600) 35重量部、2-ヒドロキシブチルアクリレート15重量部、イソボニルアクリレート50重量部、ベンゾフェノン3重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように混合し、光硬化型のシール剤を得、これを用いて液晶表示装置を作製した。

[0216] (比較例13)

ビスフェノールAエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、エピコート828US) 50重量部、ヒドラジド系硬化剤(日本ヒドラジン工業社製、NDH) 25重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合し、シール剤を得、これを用いて液晶表示装置を作製した。

[0217] 実施例23、24及び比較例12、13で作製したシール剤について、下記の方法により光硬化後及び光熱硬化後の平均線膨張率、並びに、硬化後の体積抵抗値、100kHzにおける誘電率、引張弾性率を評価し、また、得られた液晶表示装置について下記の方法により色ムラを評価した。

結果を表5に示した。

[0218] (光硬化後及び光熱硬化後の平均線膨張率)

ポリフッ化エチレン基板上にシール剤を薄く均一に塗布した後、 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で紫外線硬化して、大きさ $15\text{mm} \times 4\text{mm}$ 、厚さ 0.6mm の光硬化サンプルを作製した。また、ポリフッ化エチレン基板上にシール剤を薄く均一に塗布した後、 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で紫外線硬化し、更に 120°C 、1時間の条件で熱硬化して、大きさ $15\text{mm} \times 4\text{mm}$ 、厚さ 0.6mm の光熱硬化サンプルを作製した。

作製した光硬化サンプル及び光熱硬化サンプルの平均線膨張率をセイコー電子工業社製「EXSTAR6000TMA/SS」を用いて、初期温度： 35°C 、加熱終了温度： 150°C 、昇温速度： $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保持時間： 0min の測定条件で測定した。

得られた値から光のみにより硬化させたときの硬化物と、光及び熱により硬化させたときの硬化物とについてのガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 と、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転

移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 とを算出した。

[0219] (硬化後の体積抵抗値)

クロム蒸着ガラス基板のクロム蒸着面上にシール剤を薄く均一に塗布した後紫外線硬化して、大きさ $85\text{mm} \times 85\text{mm}$ 、厚さ 3mm の紫外線硬化物を形成し、この上にクロム蒸着面を紫外線硬化物側にしてクロム蒸着ガラス基板を載せて荷重をかけて、 120°C のホットプレート上で1時間加熱圧着し、試験サンプルを作製した。この試験サンプルにおけるシール剤の面積($S(\text{cm}^2)$)、対向するクロム蒸着ガラス基板のクロム蒸着面間

に定電圧発生装置(ケンウッド社製、PA36-2AレギュレーテッドDCパワーサプライ)を用いて一定の電圧($V(\text{V})$)を印加し、膜に流れる電圧($A(\text{A})$)を電流計(アドバン

テスト社製、R644Cデジタルマルチメーター)にて測定した。シール剤の膜圧(T(cm))としたとき、下記式により体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)を求めた。

[0220] [数6]

$$\text{体積抵抗率 } (\Omega \cdot \text{cm}) = (V \cdot S) / (A \cdot T)$$

ただし、印加電圧は直流500V、導電時間は1分間とした。

[0221] (硬化後の100kHzにおける誘電率)

ガラスプレート上にシール剤を薄く均一に塗布した後硬化して、大きさ60mm×60mm、厚さ3mmの試験片を作製した。ASTM D150に準じる方法により、電極非接触法(間隙法)により、誘電体測定用電極(横河HP社製、HP16451B)、LCRメータ(ヒューレットパッカード社製、4284A)を用いて周波数100kHzで測定した。

[0222] (硬化後の引張弾性率)

ポリフッ化エチレン基板上にシール剤を薄く均一に塗布した後、紫外線硬化して、大きさ50mm×5mm、厚さ0.5mmの紫外線硬化物を形成し、更に120℃、1時間の条件で加熱して試験サンプルを作製した。

作製した試験サンプルの引張弾性率をティー・エイ・インスツルメント社製「RSA II」を用いて、つかみ間長:30mm、温度条件を初期温度:室温、加熱終了温度:150℃、昇温速度:5℃/min、データを取り込み間隔とし、下限弾性率:10Pa、下限動ちから:0.008N、測定周波数:10Hz、歪($E > 108$):0.1%、静/動力比:0、上限伸び率:50%、伸び指数:1の条件で測定した。

[0223] (色ムラ評価)

得られた液晶表示装置について、60℃、95%RH、500時間放置前後に、液晶に生じる色ムラを目視で観察し、◎(色ムラが全くない)、○(色ムラが微かにある)、△(色ムラが少しある)、×(色ムラがかなりある)の4段階で評価を行った。なお、ここでは1区につきサンプル数5で行った。

[0224] [表5]

		実施例23	実施例24	比較例12	比較例13
反応性樹脂組成物 (重量部)	アクリル酸変性フェノールノボラック エポキシ樹脂	40	40	—	—
	ウレタンアクリレート	—	—	35	—
	ウレタン変性部分アクリル化物	20	—	—	—
	アクリル酸変性プロピレンオキサイド ビスフェノールAエポキシ樹脂	—	20	—	—
	2-ヒドロキシブチルアクリレート	—	—	15	—
	ビスフェノールAエポキシ樹脂	—	—	—	50
	イソボニルアクリレート	—	—	50	—
	ヒドラジド系硬化剤(VDH)	15	—	—	—
	ヒドラジド系硬化剤(NDH)	—	15	—	25
	シリカ粒子	23	23	—	—
評価	光硬化後の平均線膨張率 α_1 ($^{\circ}\text{C}$)	2×10^{-4}	2×10^{-4}	9×10^{-5}	—
	光硬化後の平均線膨張率 α_2 ($^{\circ}\text{C}$)	8×10^{-4}	8×10^{-4}	4×10^{-4}	—
	光熱硬化後の平均線膨張率 α_1 ($^{\circ}\text{C}$)	7×10^{-5}	8×10^{-5}	8×10^{-5}	3×10^{-5}
	光熱硬化後の平均線膨張率 α_2 ($^{\circ}\text{C}$)	2×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	1×10^{-4}
	体積抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.5×10^{13}	2.1×10^{13}	1.2×10^{13}	3.0×10^{13}
	誘電率(100kHz)	3.4	3.2	3.4	3.1
	引張弾性率(MPa)	2000	1000	2000	4000
	色ムラ評価(初期)	◎◎◎◎	◎◎◎◎	◎◎◎◎	×××××
	色ムラ評価(耐湿評価後)	◎◎◎◎	◎◎◎◎	×××××	×××××

(実施例25)

実施例23と同様にして得られた硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ローラーを用いて十分に混合した後、硬化性樹脂組成物100重量部に対して、導電性微粒子として金メッキを施した金属メッキ微粒子(積水化学工業社製、マイクロパールAU-206)2重量部を配合し、真空遊星式攪拌装置で混合して、液晶表示素子用上下導通材料を作製した。

[0225] 透明基板に、得られた上下導通材料をディスペンサー塗布により上下導通用の電極上に上下導通用パターンを形成したこと以外は実施例23と同様にして液晶表示装置を作製した。

[0226] 得られた液晶表示装置について、色ムラ評価を同様に行い、上下導通材料の液晶に生じる色ムラを目視で観察したところ、○以上の評価結果であった。また、導通性も良好であった。

[0227] (実施例26)

液状のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(ダウケミカル社製:D. E. N. 431)100重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を空気を送り込みながら、90℃で還流攪拌しながら5時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクォルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、シリチンV85)10重量部が充填されたカラムで濾過し、アクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂(50%部分アクリル化物)を得た。

[0228] トリメチロールプロパン134重量部、重合開始剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.01重量部、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート25.5重量部及びグリシドール111重量部を加え、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクォルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、シリチンV85)10重量部が充填されたカラムで濾過し、ウレタン変性部分アクリル化物を得た。

[0229] 得られたアクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂40重量部、ウレタン変性部

分アクリル化物20重量部に対して、潜在性熱硬化剤としてヒドラジド系硬化剤(味の素ファインテクノ社製、アミキュアUDH、融点160℃)15重量部、光重合開始剤として2, 2-ジエトキシアセトフェノン1重量部、シリカ粒子(平均粒径1.5 μm)23重量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部を添加し、三本ロールを用いて十分に混合して混合物を得た。

得られた混合物を、フィルターとしてベキボア10 μm (ニチダイ社製)を用い温度40℃、圧力45N/cm²の条件で濾過を行い、硬化性樹脂組成物を得た。これを液晶表示素子用シール剤とした。

- [0230] 透明電極付きの2枚の透明基板の一方に、得られた液晶表示素子用シール剤を長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。続いて、液晶(チッソ社製、JC-500 4LA)の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、直ぐに他方の透明基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を100mW/cm²で30秒照射した。その後、液晶アニールを120℃にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。なお、この液晶表示素子のセルギャップの設定は5 μm である。

[0231] (比較例14)

フィルターによる濾過を行わなかった以外は実施例26と同様の方法により硬化性樹脂組成物を作製し、これを液晶表示素子用シール剤とした。また、得られた液晶表示素子用シール剤を用いて、実施例26と同様の方法により液晶表示素子を作製した。

[0232] (評価)

実施例26及び比較例14で作製した液晶表示素子用シール剤及び液晶表示素子について、以下の方法により異物検査及びセルギャップの評価を行った。
結果を表6に示した。

[0233] (1) 異物検査

液晶表示素子用シール剤2mLを目開き10 μm のSUS製篩(ϕ 75-h20)上に正確に秤量し、上部よりアセトンを1.2mL/minで滴下して、篩上に残った異物の個数を16倍ルーペを用いて計数した。同様の操作をn=5で行い、その平均値を求めた。

[0234] (2) セルギャップ評価

16倍ルーペを用いて目視によりセルギャップ不良の有無を調べた。

[0235] [表6]

	異物の数(個)	セルギャップムラの有無
実施例26	0	なし
比較例14	115.6	あり

(実施例27)

(1) アクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂の合成

液状のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(ダウケミカル社製:D. E. N. 431)100重量部、重合禁止剤としてp-メキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を空気を送り込みながら、90℃で還流攪拌しながら5時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクォルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、シリチンV85)10重量部が充填されたカラムで濾過し、アクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂(50%部分アクリル化物)を得た。

[0236] (2) ウレタン変性部分アクリル化物の合成

トリメチロールプロパン134重量部、重合開始剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.01重量部、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート25.5重量部及びグリシドール111重量部を加え、空気を送り込みながら90℃で還流攪拌しながら2時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクォルツとカオリンの天然結合物(ホフマンミネラル社製、シリチンV85)10重量部が充填されたカラムで濾過し、ウレタン変性部分アクリル化物を得た。

[0237] (3) シール剤の調製

得られたアクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂40重量部、ウレタン変性部分アクリル化物20重量部、潜在性熱硬化剤としてヒドラジド系硬化剤(味の素ファイン

テクノ社製、アミキュアVDH) 15重量部、光重合開始剤として2, 2-ジエトキシアセトフェノン1重量部、シリカ粒子(平均粒径 $1.5\mu\text{m}$) 23重量部、 γ -グリシドキシプロポルトリメトキシシラン1重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合し、シール剤を得た。

[0238] (4) 液晶表示素子の製造

透明電極付きの2枚の透明基板の表面の所定の位置に、フレキシ印刷にて長方形形状のポリイミド(日産化学社製、サンエバー(SE-7492))からなる配向膜を形成した。次に、得られたシール剤を一方の透明基板の配向膜と接触しないように、長方形の枠を描く様にディスペンサーで塗布した。

続いて、液晶(チッソ社製、JC-5004LA)の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、直ぐに他方の透明基板の配向膜を形成した面を重ねあわせてシール剤に高圧水銀ランプを用い紫外線を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ で30秒照射した。その後、液晶アニールを 120°C にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示素子を作製した。

得られた液晶表示素子を目視にて観察したところ、シール剤と配向膜とは接触していないことが確認された。

[0239] (比較例15)

透明電極付きの透明基板の表面に、配向膜と接触するようにシール剤を形成した場合は、実施例27と同様にして液晶表示素子を作製した。

[0240] 実施例27及び比較例15で作製した液晶表示素子の色ムラの評価として、作製直後、及び、 65°C 95%RHの条件下で1000時間の動作試験後におけるシール剤付近の液晶配向乱れを目視により確認した。なお、サンプル数は10とした。

その結果、実施例27に係る液晶表示素子は、色むらが全く確認されなかったが、比較例15に係る液晶表示素子は、主に周辺部に色むらが少しあるものが確認された。更に、比較例15で作製した液晶表示素子の色ムラ部分をToF-simsで分析したところ、シール剤の成分が観察された。

産業上の利用可能性

[0241] 本発明によれば、液晶表示素子用シール剤として液晶滴下工法により液晶表示素子の製造に用いたときに、液晶の汚染が少なく、ガラスへの接着性に優れ、かつ、セ

ルギャップムラを生じることがない硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、及び、液晶表示素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0242] [図1]本発明の液晶表示素子の一例を示す部分拡大断面図である。

[図2]本発明の液晶表示素子の一例を示す水平断面図である。

[図3]従来の液晶表示素子の一例を示す部分拡大断面図である。

記号の説明

[0243] 10、30 液晶表示素子

11、31 透明基板

12、32 シール剤

13、33 配向膜

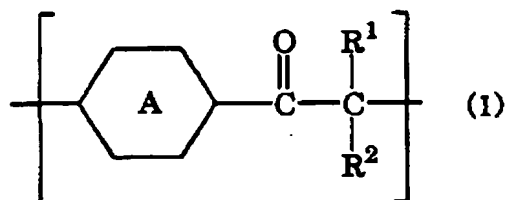
14、34 液晶材料

請求の範囲

- [1] 光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂と重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物であって、前記硬化性樹脂は、結晶性エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させてなる(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。
- [2] (メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、結晶性であることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。
- [3] (メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、融点が80℃以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。
- [4] (メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、樹脂骨格中における硫黄原子と酸素原子との総計が5〜10であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の硬化性樹脂組成物。
- [5] (メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂は、樹脂骨格中の硫黄原子と酸素原子との総計を総原子数で除した値が0.08〜0.14であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の硬化性樹脂組成物。
- [6] 光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂と重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物であって、前記重合性開始剤は、光及び／又は熱を照射することにより2つの活性ラジカル種に解離するラジカル重合開始基と水素結合性官能基とを1分子中に有するラジカル重合開始剤であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。
- [7] 光及び／又は熱を照射することによりラジカル重合開始基が解離して生じた2つの活性ラジカル種のいずれもが、少なくとも1つの水素結合性官能基を有することを特徴とする請求項6記載の硬化性樹脂組成物
- [8] ラジカル重合開始剤は、更に、2以上の反応性官能基を1分子中に有することを特徴とする請求項6又は7記載の硬化性樹脂組成物。
- [9] 光及び／又は熱を照射することによりラジカル重合開始基が解離して生じた2つの活性ラジカル種のいずれもが、少なくとも1つの水素結合性官能基と少なくとも1つの反応性官能基とを有することを特徴とする請求項8記載の硬化性樹脂組成物。
- [10] ラジカル重合開始基は、下記一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする請

求項6、7、8又は9記載の硬化性樹脂組成物。

[化1]



式(1)中、 R^1 及び R^2 は、水素原子、水酸基、炭素原子数1〜6のアルキル基、炭素原子数1〜6のアルコキシ基又はフェニル基を表し、

[化2]



は、炭素原子数1〜6のアルキル基又はハロゲン基を有していてもよい芳香環を表わす。

- [11] 反応性官能基は、少なくとも1つが(メタ)アクリル基及び／又は環状エーテル基であることを特徴とする請求項6、7、8、9又は10記載の硬化性樹脂組成物。
- [12] 水素結合性官能基は、ウレタン基及び／又は水酸基であることを特徴とする請求項6、7、8、9、10又は11記載の硬化性樹脂組成物。
- [13] ラジカル重合開始剤は、数平均分子量が300以上であることを特徴とする請求項6、7、8、9、10、11又は12記載の硬化性樹脂組成物。
- [14] ラジカル重合性開始剤は、アセトニトリル中で測定した350nmにおけるモル吸光係数が $200 \sim 1 \text{万 M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項6、7、8、9、10、11、12又は13記載の硬化性樹脂組成物。
- [15] ラジカル重合開始剤は、アセトニトリル中で測定した430nmにおけるモル吸光係数が $100 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする請求項14記載の硬化性樹脂組成物。
- [16] 光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂、重合開始剤及び接着助剤を含有する硬化性樹脂組成物であって、前記接着助剤は、分子量が500以上のアルコキシシラン

化合物、及び／又は、分子量が200以上であり、水素結合性官能基価が 2×10^{-3} — 7×10^{-3} mol/gであるアルコキシシラン化合物であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[17] アルコキシシラン化合物は、重合性官能基及び／又は反応性官能基を少なくとも一つ以上有することを特徴とする請求項16記載の硬化性樹脂組成物。

[18] 重合性官能基及び／又は反応性官能基は、エポキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項17記載の硬化性樹脂組成物。

[19] 光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂、重合開始剤及び樹脂微粒子を含有する硬化性樹脂組成物であって、
前記樹脂微粒子は、ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂からなるコア粒子と、前記コア粒子の表面に形成されたガラス転移温度が 50 — 150°C である樹脂からなるシェル層とを有するものであり、
硬化物は、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数 10Hz の条件で動的粘弾性測定法(DMA法)により測定したガラス転移温度が 120°C 以上であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[20] 樹脂微粒子は、平均粒子径が 0.01 — $5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項19記載の硬化性樹脂組成物。

[21] ゴム弾性を有しガラス転移温度が -10°C 以下である樹脂は、(メタ)アクリルモノマーの重合体であることを特徴とする請求項19又は20記載の硬化性樹脂組成物。

[22] ガラス基板を接着し、硬化させたときの接着強度が $150\text{N}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項19、20又は21記載の硬化性樹脂組成物。

[23] 光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂、重合開始剤及び平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子を含有する硬化性樹脂組成物であって、
光のみにより硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が 1×10^{-4} — $5 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が 2×10^{-4} — $1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ である

ことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

- [24] 光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂、重合開始剤及び平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の無機粒子を含有する硬化性樹脂組成物であって、

光及び熱により硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ である

ことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

- [25] 無機粒子の配合量は、硬化性樹脂100重量部に対して10～20重量部であることを特徴とする請求項23又は24記載の硬化性樹脂組成物。

- [26] 目的とする液晶表示素子の基板間距離以上の粒子径を有する粒子の含有率が30重量%以下であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

- [27] 硬化性樹脂組成物を構成する成分を混合した後にフィルターを用いて濾過を行う工程を有することを特徴とする硬化性樹脂組成物の製造方法。

- [28] フィルターは、目的とする液晶表示素子の基板間距離以上の粒子径を有する粒子の捕集効率が70%以上であることを特徴とする請求項27記載の硬化性樹脂組成物の製造方法。

- [29] フィルターは、流量 $2\text{L}/\text{min}$ 、圧力 $4.6\text{N}/\text{cm}^2$ の空気を流したときの空気流動抵抗値が $10\text{mmH}_2\text{O}$ 以上であることを特徴とする請求項27又は28記載の硬化性樹脂組成物の製造方法。

- [30] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25又は26記載の硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

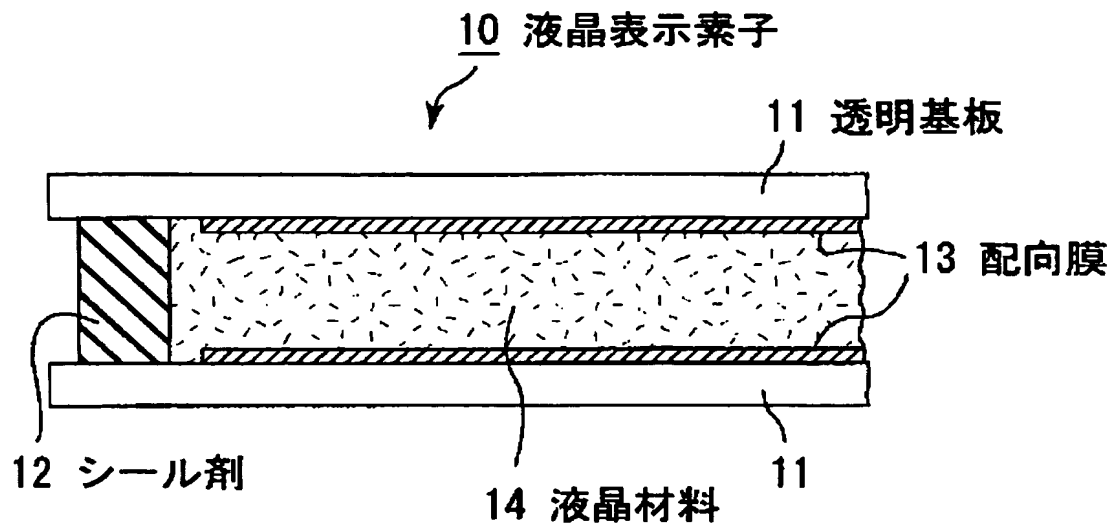
- [31] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25又は26記載の硬化性樹脂組成物からなることを特徴とする液晶表示素子用封口剤。

- [32] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25又は26記載の硬化性樹脂組成物と導電性微粒子とを含むこ

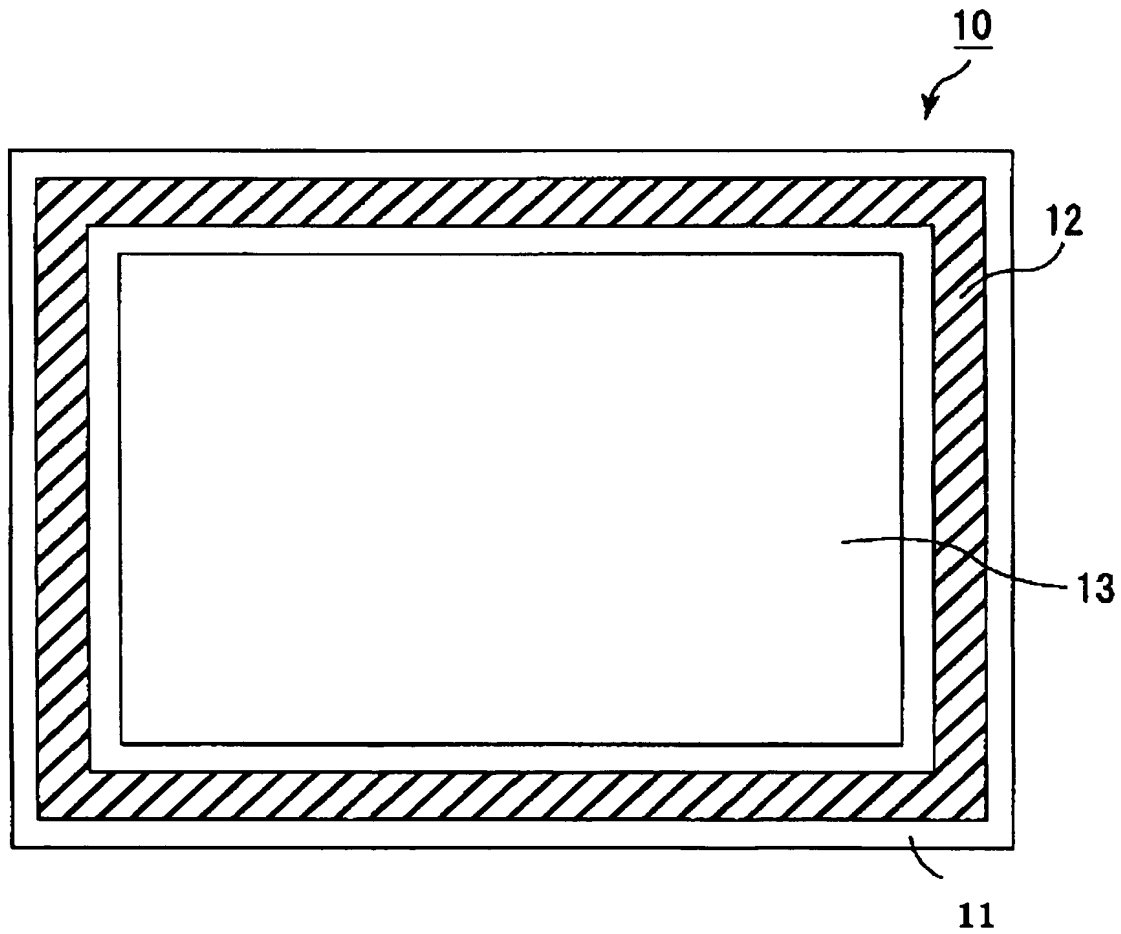
とを特徴とする液晶表示素子用上下導通材料。

- [33] 請求項30記載の液晶表示素子用シール剤、請求項31記載の液晶表示素子用封口剤、及び請求項32記載の液晶表示素子用上下導通材料の少なくとも一つを用いてなることを特徴とする液晶表示素子。
- [34] 一方の面の少なくとも一部に配向膜が形成された一对の透明基板が、その外周付近を囲繞するように形成されたシール剤を介して前記配向膜が形成された面同士が対峙するように一定の間隔で対向配置され、前記透明基板及びシール剤により形成された空間に液晶材料が封入されている液晶表示素子であって、前記配向膜と前記シール剤とが接触しないことを特徴とする液晶表示素子。

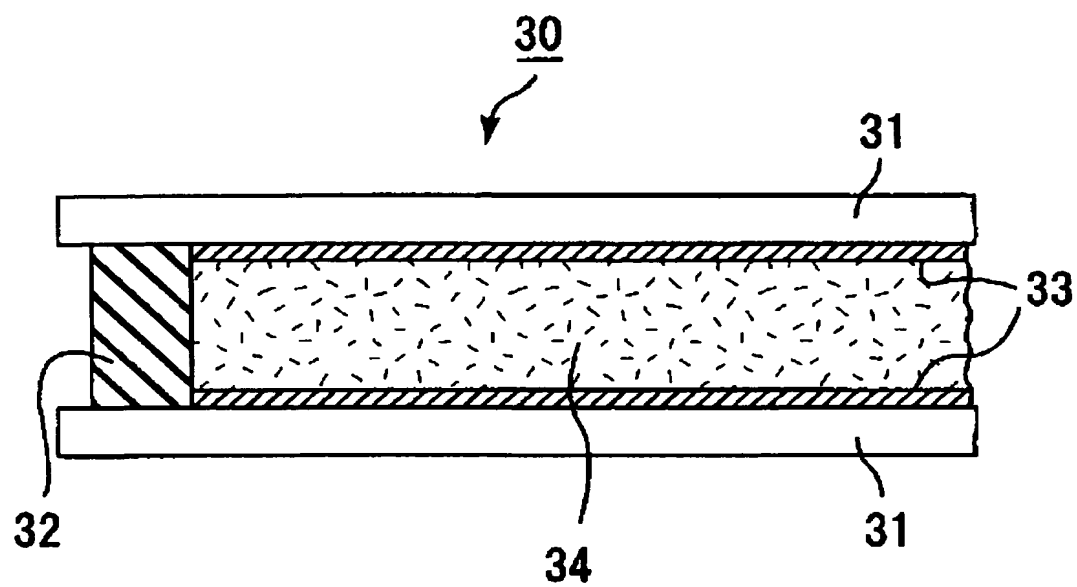
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/17, C08F299/02, G02F1/1339

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/00-59/72, C08F299/02-299/08, G02F1/1339

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-221417 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 November, 1985 (06.11.85), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 1-296241 A1 (Unitika Ltd.), 29 November, 1989 (29.11.89), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 3-710 A1 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 07 January, 1991 (07.01.91), Full text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 September, 2004 (28.09.04)

Date of mailing of the international search report
19 October, 2004 (19.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-244615 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 31 October, 1991 (31.10.91), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 5-140264 A1 (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 June, 1993 (08.06.93), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 6-332169 A1 (Unitika Ltd.), 02 December, 1994 (02.12.94), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 9-157340 A1 (Kyoeshisa Kagaku Kabushiki Kaisha), 17 June, 1997 (17.06.97), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 10-3084 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 10-251499 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 10-292096 A1 (Nippon Oil Co., Ltd.), 04 November, 1998 (04.11.98), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2000-336144 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 05 December, 2000 (05.12.00), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2003-119249 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 April, 2003 (23.04.03), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 2003-26762 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), Full text (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007811

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-61925 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 February, 2004 (26.02.04), Full text (Family: none)	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007811

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-5

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007811

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Claims 1-25 relate to a curing resin composition containing a curing resin which is photo-curing and/or heat-curing and a polymerization initiator as defined in claim 1, and thus they are considered to satisfy the requirement of unity of invention. <Group 1>

Meanwhile, claim 26 relates to a resin composition containing particles having a specific particle diameter <Group 2>; claim 27 relates to a method for producing a resin composition having a filtering step <Group 3>; and claim 34 relates to a liquid crystal display device itself <Group 4>.

These Groups 2-4 are not considered to be linked with one another, nor has any relationship with Group 1. Consequently, this international application is considered to contain four inventions.

The following claims will be further examined in detail.

Claims 1-5 <Group 1A>
Claims 6-15 <Group 1B>
Claims 16-18 <Group 1C>
Claims 19-22 <Group 1D>
Claim 23 <Group 1E>
Claims 24-25 <Group 1F>

The technical feature common to claims 1-25 is a curing resin composition containing a curing resin which is photo-curing and/or heat-curing and a polymerization initiator, which composition is defined in claim 1.

The international search, however, has revealed that such a resin composition using a (meth)acrylate-modified epoxy resin obtained by reacting a crystalline epoxy resin with a (meth)acrylate as defined in the present invention is not novel since it is disclosed in document JP 2003-119249 A (Mitsui Chemicals, Inc.) 23 April, 2003 (23.04.03), the full text.

Consequently, the common technical feature is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since the compositions of claim 1 and claims 2-5 referring to claim 1 make no contribution over the prior art.

There is therefore no technical feature common to all the claims. Since there is no other common feature which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 between the different inventions can be seen.

Consequently, it appears that the above Groups 1A-1F do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08G59/17, C08F299/02, G02F1/1339

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08G59/00-59/72, C08F299/02-299/08, G02F1/1339

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 60-221417 A1 (日本化薬株式会社)1985.11.06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 1-296241 A1 (ユニチカ株式会社)1989.11.29, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 3-710 A1 (日本触媒化学工業株式会社)1991.01.07, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.09.2004

国際調査報告の発送日

19.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加賀 直人

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3-244615 A1 (日本化薬株式会社)1991. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 5-140264 A1 (大日本インキ化学工業株式会社)1993. 06. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 6-332169 A1 (ユニチカ株式会社)1994. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 9-157340 A1 (共栄社化学株式会社)1997. 06. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 10-3084 A1 (住友ベークライト株式会社)1998. 01. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 10-251499 A1 (日立化成工業株式会社)1998. 09. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 10-292096 A1 (日本石油株式会社)1998. 11. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2000-336144 A1 (三菱瓦斯化学株式会社)2000. 12. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2003-119249 A1 (三井化学株式会社)2003. 04. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2003-26762 A1 (新日鐵化学株式会社)2003. 01. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-5
PX	JP 2004-61925 A1 (日本化薬株式会社)2004. 02. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
(別紙参照)

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 1 - 5

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲 1－25 は、請求の範囲 1 に記載の光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂と重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物に関するものであり、これらは発明の単一性の要件を満たすものと解される。〈第 1 群〉

しかし、請求の範囲 26 は、特定の粒子径を有する粒子を含有する樹脂組成物に関するものであり、〈第 2 群〉

請求の範囲 27 は、濾過工程を有する樹脂組成物の製造方法に関するものであり、〈第 3 群〉

請求の範囲 34 は、液晶表示素子自体に関するものであり、〈第 4 群〉

これら第 2～4 群は、第 1 群に対し何らかの関連を見いだすことはできず、また、これら第 2～第 4 群の間にも、相互に関連があるものと解することはできない。よって、この出願は、計 4 発明に区分される。

さらに、

請求の範囲 1－5 〈第 1 群 A〉
請求の範囲 6－15 〈第 1 群 B〉
請求の範囲 16－18 〈第 1 群 C〉
請求の範囲 19－22 〈第 1 群 D〉
請求の範囲 23 〈第 1 群 E〉
請求の範囲 24－25 〈第 1 群 F〉について

請求の範囲 1－25 に共通の事項は、請求の範囲 1 における、光及び／又は熱で硬化する硬化性樹脂と重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物に関する点である。

しかしながら、調査の結果、本願発明が規定する結晶性エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を反応させた（メタ）アクリル酸変性エポキシ樹脂を用いた樹脂組成物は、文献 JP2003-119249 A（三井化学株式会社）2003.04.23, 全文に、開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、請求の範囲 1 及び請求の範囲 1 を引用する 2－5 に記載の組成物は先行技術の域を出ないから、PCT 規則 13.2 の第 2 文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

それ故、請求の範囲全てに共通の事項はない。

PCT 規則 13.2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT 規則 13 の意味における技術的関連を見いだすことはできない。

よって、上記第 1 群 A～F は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。